



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06228378 A**(43) Date of publication of application: **16 . 08 . 94**

(51) Int. Cl

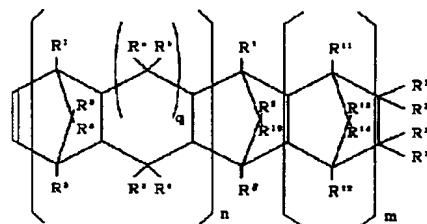
C08L 23/02**C08L 45/00****C08L 51/06**(21) Application number: **05014295**(22) Date of filing: **29 . 01 . 93**(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**(72) Inventor: **ABE YOSHIHARU
AINE TOSHIHIRO**(54) **CYCLOOLEFIN COPOLYMER COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

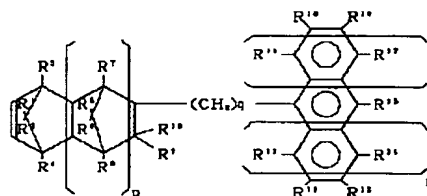
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a compsn. having improved stiffness, heat resistance, impact resistance, toughness, and compatibility with other resins by polymerizing propylene in the presence of a specific cycloolefin random copolymer.

CONSTITUTION: A 2C or higher α -olefin, a cycloolefin of formula I (wherein n and q are each 0 or 2; m is 0 or a positive integer; and R^1 to R^{18} , R^a , and R^b are each H, halogen, a hydrocarbon group, etc.) or II (wherein p and q are each 0 or 1 or higher; m and n are each 0-2; and R^1 to R^{19} are each H, halogen, an aliph., alicyclic, or arom. hydrocarbon group, alkoxy, etc.), and a 5-20C nonconjugated diene are copolymerized to give a cycloolefin random copolymer (A) having an intrinsic viscosity (135°C, in decalin) of 0.10-5.0dl/g, a glass transition point of 10C or higher, copolymerizable C-C double bonds, and an iodine value (g-iodine/100 g-polymer) of 20-30. 1-99 wt. % copolymer A is compounded with polypropylene (B) obtd. by copolymerizing propylene in the presence of copolymer A, giving the compsn.



I



II

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228378

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/02 | L C D | 7107-4 J | | |
| 45/00 | L K B | 7921-4 J | | |
| 51/06 | L L E | 7308-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 51 頁)

(21)出願番号 特願平5-14295

(22)出願日 平成5年(1993)1月29日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 阿 部 吉 晴

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 相 根 敏 裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系共重合体組成物

(57)【要約】

【構成】(イ)少なくとも1種以上の炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ)特定の環状オレフィンと、

(ハ)炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエン化合物と、を共重合させることにより得られ、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.10~5.0 dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃以上であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2~30(g-ヨウ素/100g-重合体)である環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、該環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下にプロピレンを重合することにより得られるポリプロピレン成分[B]とからなる環状オレフィン系共重合体組成物[C]であって、該組成物[C]中に成分[A]が1~99重量%の量で含まれていることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物。

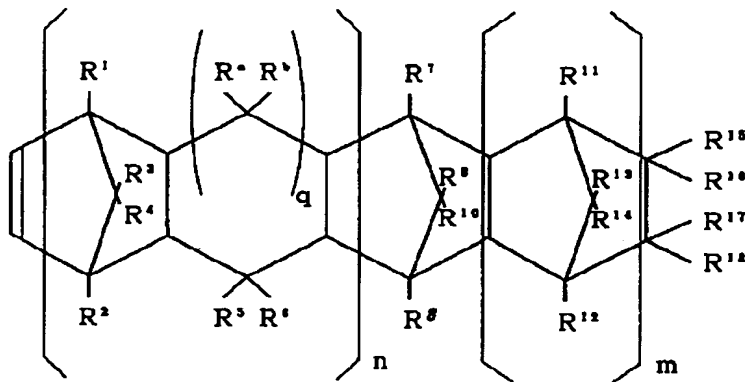
【効果】ポリプロピレンおよび環状オレフィン系ランダム共重合体が有する性質を損なうことなく、耐熱性、耐薬品性、剛性などに優れるとともに、靱性、他の樹脂との相溶性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 少なくとも1種以上の炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ) 下記一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンと、(ハ) 炭素数が5～20の範囲にある非共役ジエン化合物と、を共重合させることにより得られ、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.10～5.0dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃以上であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2～3*

* 0 (g-ヨウ素/100g-重合体) である環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】と、該環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】の存在下にプロピレンを重合することにより得られるポリプロピレン成分【B】とからなる環状オレフィン系共重合体組成物【C】であって、該組成物【C】中に成分【A】が1～99重量%の量で含まれていることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物；

【化1】

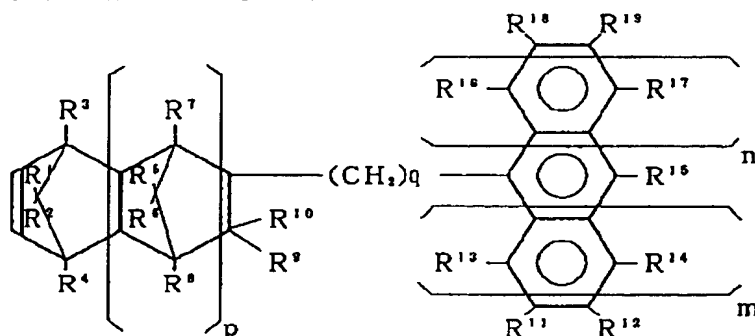


…【I】

(式【I】中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁰ならびにR⁰およびR⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ※

※該単環または多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)；

【化2】



…【II】

(式【II】中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R¹～R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹ (またはR¹⁰) が結合している炭素原子と、R¹¹またはR¹²が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹²またはR¹⁵とR¹⁶とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、環状オレフィン系共重合体組成物に関し、さらに詳しくは、剛性、耐衝撃性、耐熱性、靱性および他の樹脂との相溶性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリプロピレンなどの結晶性ポリオレフィン、広く用いられているが、その物性はポリオレフィンの結晶化度などによって著しく変動する。例えば、用いられるポリオレフィンの結晶化度が低い場合には、得られる成形体の剛性および耐熱性等の物性が十分に高くない。

【0003】 このため、従来から知られているポリオレ

フィンが有している優れた耐候性等の物性を損なうことなく、剛性、耐熱性、靱性などの特性に優れた成形体を製造し得るようなポリオレフィン系樹脂の出現が望まれていた。

【0004】例えば、ポリプロピレンから形成される成形体の耐熱性および剛性を改善する方法として、造核材、充填材を添加する方法などが知られているが、必ずしも十分な効果は得られていない。

【0005】ところで、エチレンとテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体は透明性に優れ、しかも耐熱性、耐熱老化性、誘電特性、剛性などのバランスのとれた合成樹脂であり、光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料の分野において、あるいは構造材料の分野において優れた性能を発揮することが知られている（例えば特開昭60-168, 708号公報、特開昭61-98, 780号公報、特開昭61-115, 912号公報、特開昭61-115, 916号公報、特開昭61-120, 816号公報、特開昭62-252, 407号公報参照）。

【0006】このため、前記ポリプロピレンにこの環状オレフィン系共重合体を混合することにより、得られる組成物に環状オレフィン系共重合体の優れた特性を付与することができれば、得られる組成物あるいは該組成物からなる成形体の剛性および耐熱性は向上することが予想される。

【0007】また環状オレフィン系共重合体は非晶性であり、耐薬品性、耐溶剤性が充分でない場合があるが、ポリプロピレンに非晶性の環状オレフィン系共重合体と結晶性樹脂とを混合することにより剛性および耐熱性に加えて、耐薬品性および耐溶剤性にも優れた樹脂組成物が得られることが予想される。

【0008】しかしながら、実際には、ポリプロピレンと環状オレフィン系共重合体とはきわめて混和性が悪く、両者を均一に混合させることができず、剛性、耐熱性など優れた所望の樹脂は得られない。

【0009】本発明者らは、上記のような従来技術にお*

*ける問題点を解決すべく鋭意検討したところ、特定の環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、該環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下にプロピレンを重合することにより得られるポリプロピレン成分[B]とからなる環状オレフィン系共重合体組成物であって、該組成物中に成分[A]が特定量で含まれているような環状オレフィン系共重合体組成物は、剛性、耐衝撃性、耐熱性、靱性および他の樹脂との相溶性に優れていることを見出して、本発明を完成するに至った。

10 【0010】

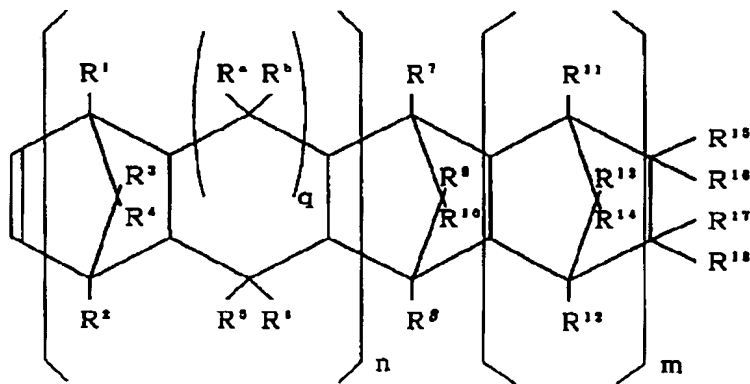
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、ポリプロピレンおよび環状オレフィン系ランダム共重合体が有する性質を損なうことなく、ポリプロピレンと環状オレフィン系共重合体との相溶性を向上させ、特に剛性、耐熱性および靱性の向上した成形体を製造し得るような環状オレフィン系共重合体組成物を提供することを目的としている。

【0011】

20 【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、(イ)少なくとも1種以上の炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ)下記一般式[I]または[I']で表される環状オレフィンと、(ハ)炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエン化合物と、を共重合させることにより得られ、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.10~5.0dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃以上であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2~30(g-ヨウ素/100g-重合体)である環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、該環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下にプロピレンを重合することにより得られるポリプロピレン成分[B]とからなる環状オレフィン系共重合体組成物[C]であって、該組成物[C]中に成分[A]が1~99重量%の量で含まれていることを特徴としている。

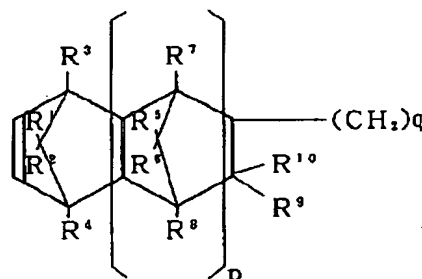
【0012】

【化3】



... [I]

【0013】(式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{10}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよい。*)



【0015】(式[II]中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^a (または R^{10}) が結合している炭素原子と、 R^b または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、 $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

【0016】このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、ポリプロピレンおよび環状オレフィン系ランダム共重合体の有する性質を損なうことなく、ポリプロピレンと環状オレフィン系共重合体との相溶性に優れ、剛性、耐熱性および靱性の向上した成形体を製造することができる。

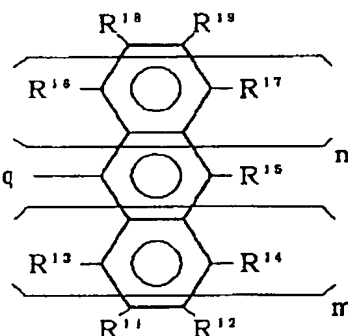
【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物について具体的に説明する。本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、ポリプロピレン成分[B]とからなり、このポリプロピレン成分[B]は、上記環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下にプロピレンを重合させることにより得られる。このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]中では、上記の環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]が重合可能な炭素・炭素二重結※

もよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

【0014】

【化4】



… [II]

※合を有しているため、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、ポリプロピレン成分[B]とは、少なくとも一部が化学的に結合していると考えられる。

【0018】まず本発明の重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分について説明する。

環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]

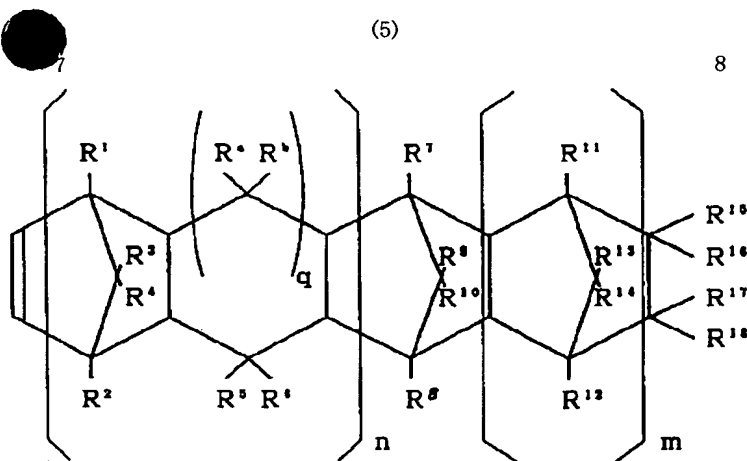
本発明で用いられる環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]は、エラストマー中に重合可能な炭素・炭素二重結合を有する共重合体であって、(イ)少なくとも1種以上の炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ)下記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンと、(ハ)炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエン化合物との共重合体をあげることができる。

【0019】炭素数が2以上の α -オレフィン(イ)としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数2~20の α -オレフィンを挙げるることができる。これらのうち、エチレンが好ましい。

【0020】また環状オレフィン(ロ)としては、下記式[I]および/または[II]で示される環状オレフィンが用いられる。

【0021】

【化5】



… [I]

【0022】式 [I] 中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1である。なお、 q が1の場合には R^a および R^b は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基を表し、 q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0023】 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。

【0024】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～15のシクロアルキル基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル*

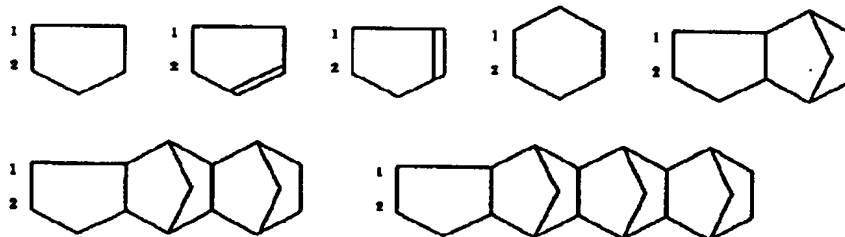
*基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0025】これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式 [I] において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

【0026】ここで形成される単環または多環は、以下に例示される。

【0027】

【化6】



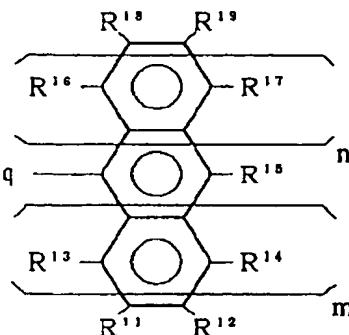
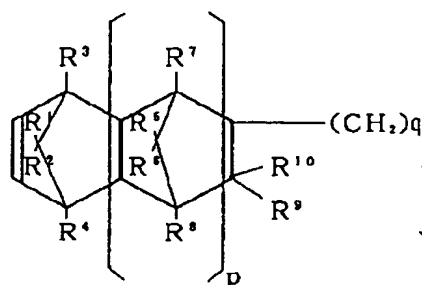
【0028】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式 [I] において、 R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している脂環構造を形成している炭素原子である。

【0029】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このような※40

※アルキリデン基としては、通常炭素数2～20のアルキリデン基が挙げられ、具体的には、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0030】

【化7】



... [II]

【0031】式 [II] 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 である。また R¹ ~ R¹⁹ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0032】式 [II] において、ハロゲン原子は上記式 [I] におけるハロゲン原子と同じである。また脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられる。

【0033】脂環族炭化水素基としては、炭素原子数 3 ~ 15 の脂環族炭化水素基が挙げられ、具体的には、シクロヘキシル基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラール基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられ、これらの基は低級アルキル基を有していてもよい。

【0034】アルコキシ基としては、メトキシ基、エト*

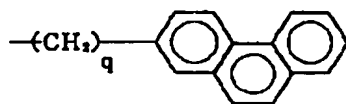
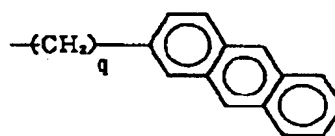
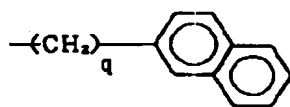
*キシ基、プロポキシ基などが挙げられる。これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0035】ここで、R⁹ および R¹⁰ が結合している炭素原子と、R¹³ が結合している炭素原子または R¹⁴ が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二つの炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、R⁹ および R¹³ が、または、R¹⁰ および R¹⁴ が互いに共同して、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-CH_2CH_2-$) またはプロピレン基 ($-CH_2CH_2CH_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0036】さらに、n = m = 0 のとき、R¹⁵ と R¹² または R¹⁵ と R¹⁹ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、n = m = 0 のとき R¹⁵ と R¹² がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基を挙げることができる。

【0037】

【化 8】



【0038】上記例示において、q は式 [II] における q と同じ意味である。上記のような式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペ

ンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}] -5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-
ドコセン誘導体、ノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}] -5- ペンタコセン誘
導体、ノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.
0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体、
1.4-メタノ-1.4.4a.9a-テトラヒドロフルオレン誘導

* 体、1.4-メタノ-1.4.4a.5.10.10a-ヘキサヒドロアント
ラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付
加物などが挙げられる。

【0039】以下により具体的に示す。

【0040】

【化9】

ビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

6-メチルビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

5,6-ジメチルビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

1-メチルビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

6-エチルビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

6-n-ブチルビスクロ

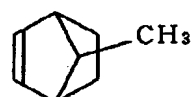
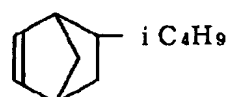
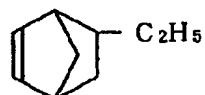
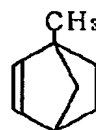
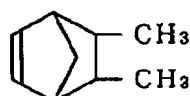
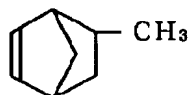
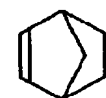
[2.2.1] ヘプト-2-エン

6-イソブチルビスクロ

[2.2.1] ヘプト-2-エン

7-メチルビスクロ

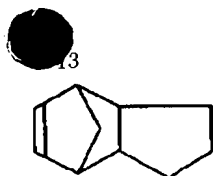
[2.2.1] ヘプト-2-エン



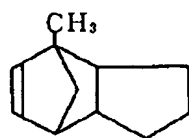
などのビスクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体；

【0041】

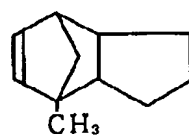
【化10】



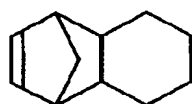
トリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

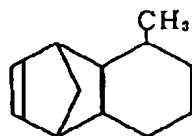
2-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

5-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

トリシクロ

[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

10-メチルトリシクロ

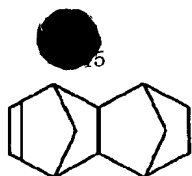
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；

【0042】

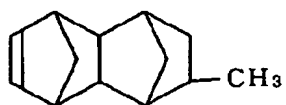
【化11】

(9)

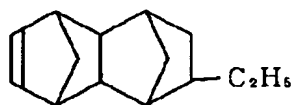
16

テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

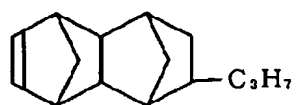
-3-ドデセン



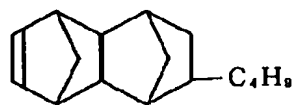
8-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

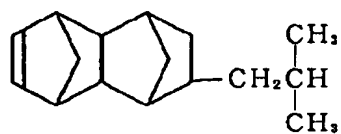
8-エチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-プロピルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-ブチルテトラシクロ

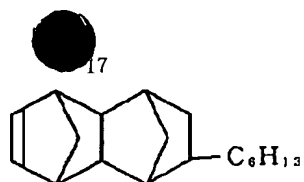
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-イソブチルテトラシクロ

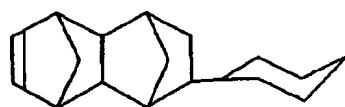
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0043】

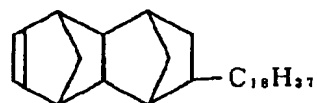
【化12】



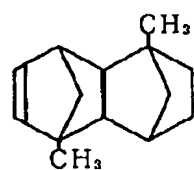
8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

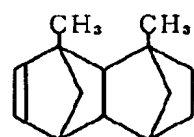
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

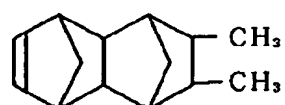
8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

2,10-ジメチルテトラシクロ

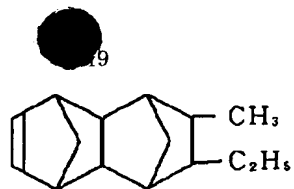
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8,9-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0044】

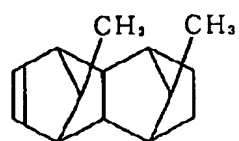
【化13】



8-エチル-9-メチルトetraシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

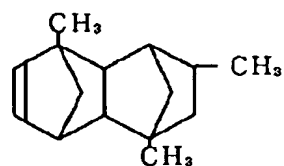
-3-ドデセン



1,1,12-ジメチルトetraシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

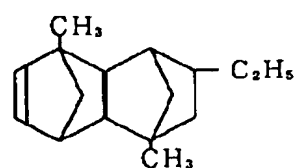
-3-ドデセン



2,7,9-トリメチルトetraシクロ

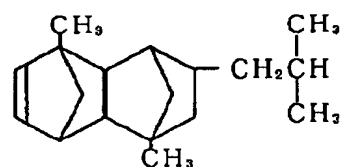
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン



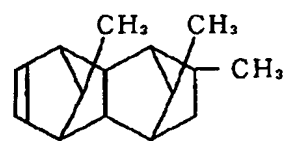
2,7-ジメチル-9-エチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

9-イソブチル-2,7-ジメチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

9,11,12-トリメチルトetraシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

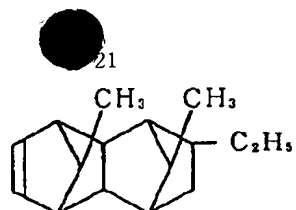
-3-ドデセン

【0045】

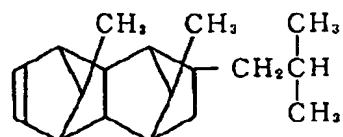
【化14】

(12)

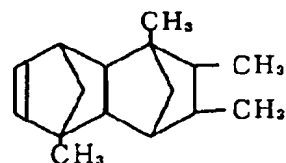
22



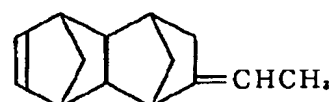
9-エチル-1,1,2-ジメチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



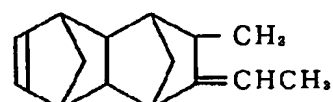
9-イソブチル-1,1,2-
ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



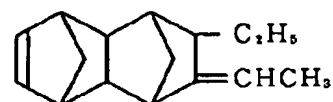
5,8,9,10-テトラメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



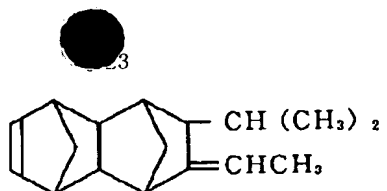
8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



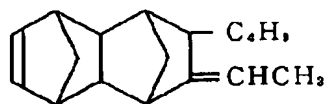
8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0046】

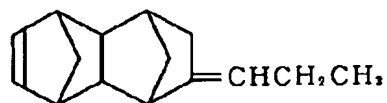
【化15】



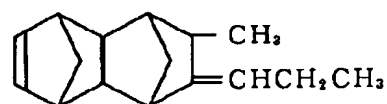
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン



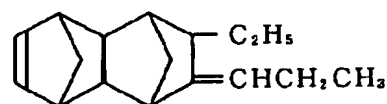
8-エチリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン



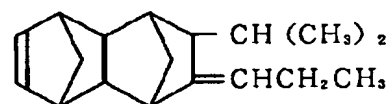
8-n-プロピリデンテトラシクロ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-n-プロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



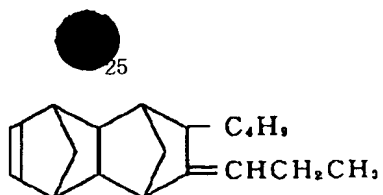
8-n-プロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

【0047】

【化16】



(14)

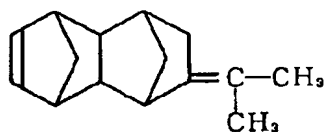
特開平6-228378

26

8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ

シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

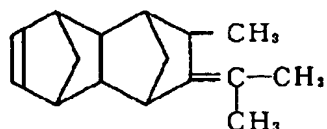
-3-ドデセン



8-イソプロピリデンテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

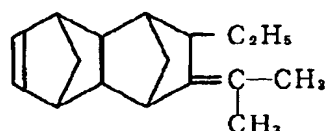
-3-ドデセン



8-イソプロピリデン

-9-メチルテトラシクロ

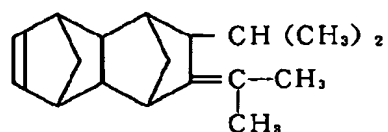
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン

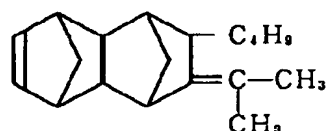
-9-エチルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-イソプロピル
 テトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ

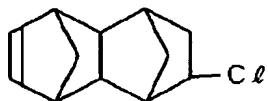
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]

-3-ドデセン

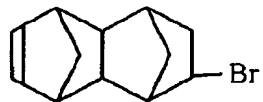
【0048】

【化17】

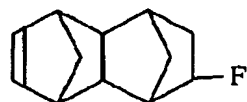
27



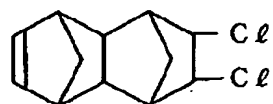
8-クロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

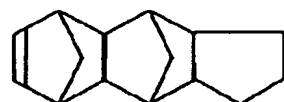
8-ブロモテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

8-フルオロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

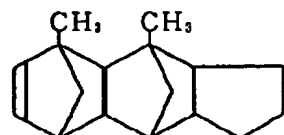
8,9-ジクロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセンなどのテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン誘導体；

ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]

-4-ペンタデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]

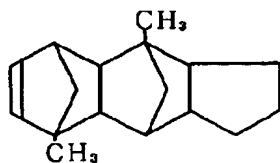
-4-ペンタデセン

【0049】

【化18】



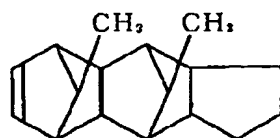
29



1,6-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.8}.0^{2.7}.0^{9.13}]

-4-ペンタデセン

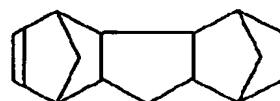


14,15-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.8}.0^{2.7}.0^{9.13}]

-4-ペンタデセン

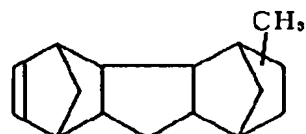
などのペンタシクロ [6.5.1.1^{3.8}.0^{2.7}.0^{9.13}] -4-ペンタデセン誘導体；



ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]

-3-ペンタデセン

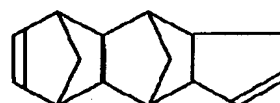


メチル置換ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]

-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ [7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}] -3-ペンタデセン誘導体；



ペンタシクロ

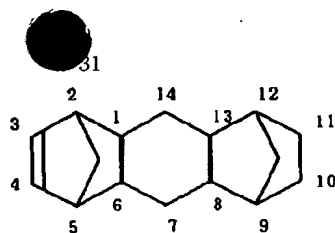
[6.5.1.1^{3.8}.0^{2.7}.0^{9.13}]

-4,10-ペンタデカジエン

などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；

【0050】

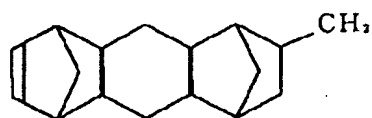
【化19】



ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{8,12}.0^{4,13}]

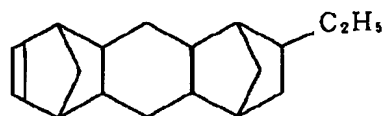
-3-ヘキサデセン



11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{8,12}.0^{4,13}]

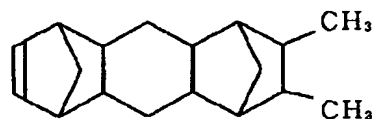
-3-ヘキサデセン



11-エチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{8,12}.0^{4,13}]

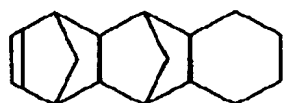
-3-ヘキサデセン



10,11-ジメチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{8,12}.0^{4,13}]

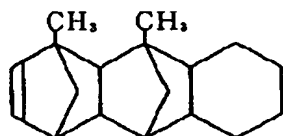
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{8,12}.0^{4,13}] -3-ヘキサデセン誘導体:

ペンタシクロ

[6.6.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,14}]

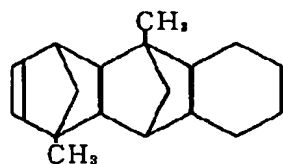
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,14}]

-4-ヘキサデセン



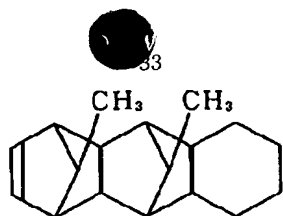
1,6-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,14}]

-4-ヘキサデセン

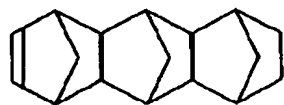
【0051】

【化20】



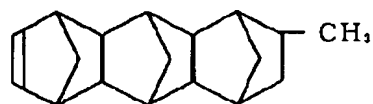
15,16-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体；

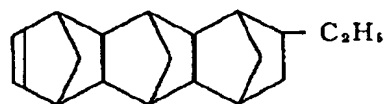


ヘキサシクロ

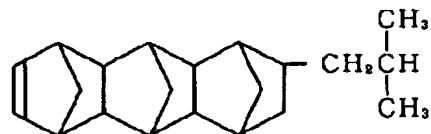
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.
0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



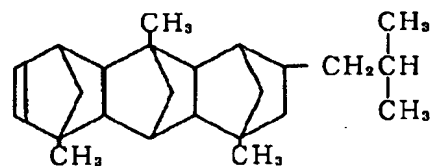
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.
0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.
0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.
0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

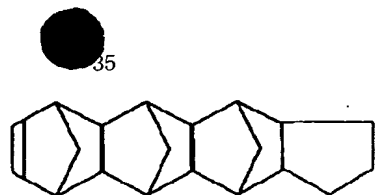


1,6,10-トリメチル-12-
イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.
1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体；

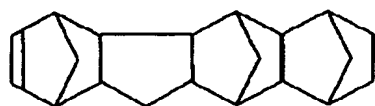
【0052】

【化21】

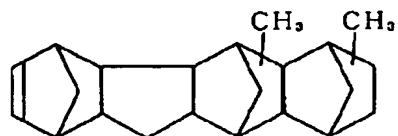


ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}.
1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,18}]
-5-エイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体；

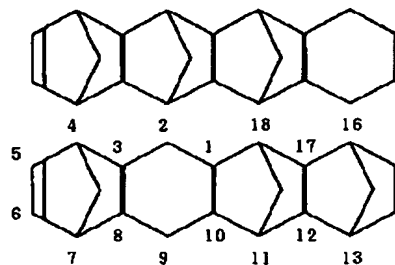


ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,6}.
1^{10,11}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}]
-4-エイコセン

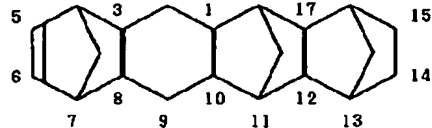


ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7.
0. 1^{2,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}.
0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン

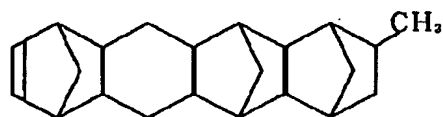
などのヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}]
-4-エイコセン誘導体；



ヘプタシクロ
[8. 8. 0. 1^{2,8}. 1^{4,7}.
1^{11,16}. 0^{3,9}. 0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン



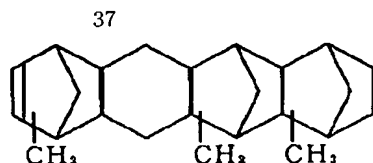
ヘプタシクロ
[8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}.
1^{12,13}. 0^{2,5}. 0^{12,13}]
-5-ヘンエイコセン



15-メチル-ヘプタシクロ
[8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}.
1^{12,13}. 0^{2,5}. 0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

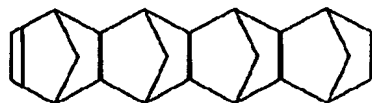
【0053】

【化22】

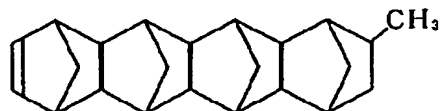


トリメチル置換ヘプタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ヘンエイコセン

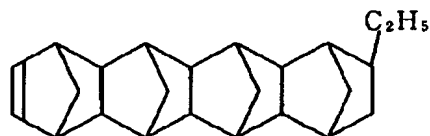
などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



オクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ドコセン

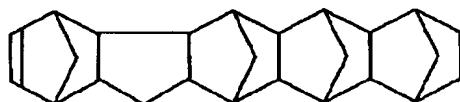


15-エチルオクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ドコセン

などのオクタシクロ $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$

-5-ドコセン誘導体；

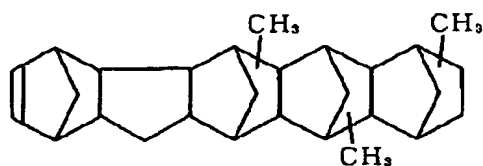
【0054】



【化23】

ノナシクロ $[10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}]$

-5-ペンタコセン



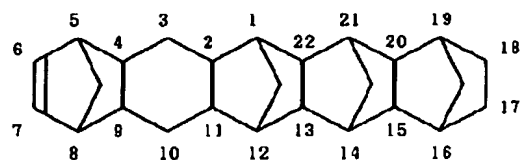
トリメチル置換ノナシクロ

$[10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}]$

-5-ペンタコセン

などのノナシクロ $[10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}]$

-5-ペンタコセン誘導体；



ノナシクロ $[10, 10, 1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}]$

-6-ヘキサコセン

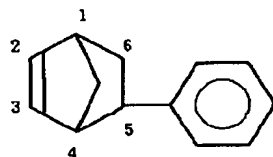
などのノナシクロ $[10, 10, 1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}]$

-6-ヘキサコセン誘導体；

【0055】

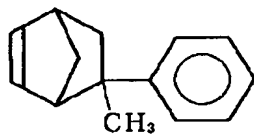
【化24】

そしてさらには、



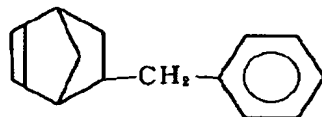
5-フェニル-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



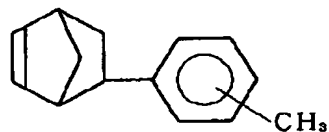
5-メチル-5-フェニル

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



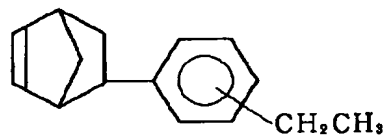
5-ベンジル-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



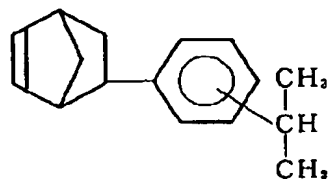
5-トリル-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

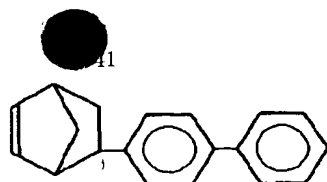


5-(イソプロピルフェニル)-

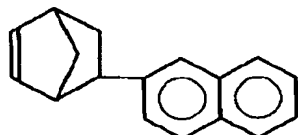
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

【0056】

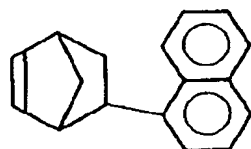
【化25】



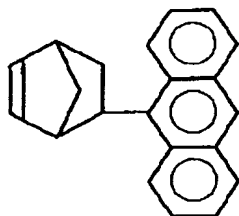
5-(ビフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

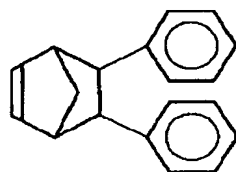


5-(α-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



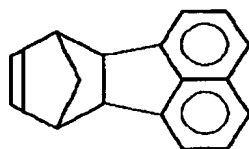
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0057】

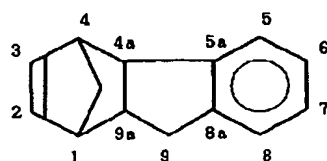


【化26】

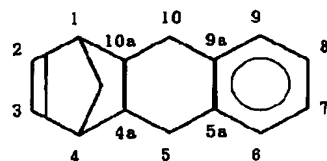
5,6-ジフェニルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物

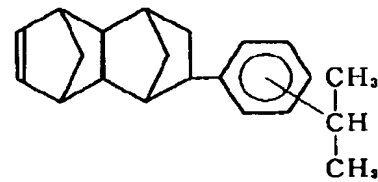
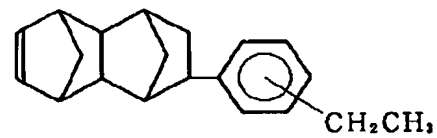
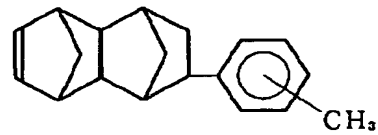
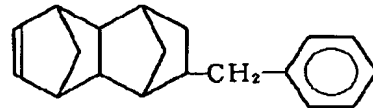
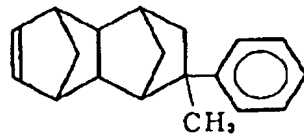
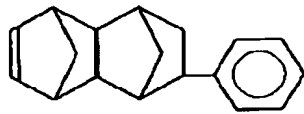


1,4-メタノ-1,4,4a,8a-
テトラヒドロフルオレン



1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

【0058】



【0059】

【化27】

8-フェニル-テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

ドデセン

8-メチル-8-フェニル

-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-ベンジル-テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

ドデセン

8-トリル-テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

ドデセン

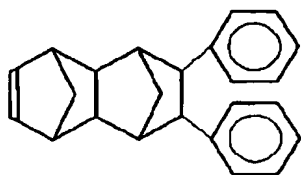
8-(エチルフェニル)-

テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

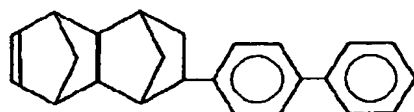
8-(イソプロピルフェニル)

-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

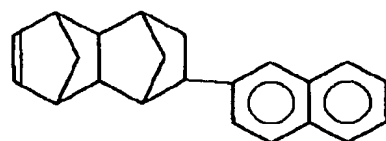
【化28】



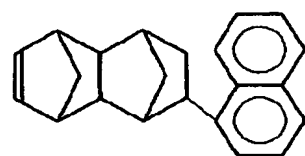
8,9-ジフェニル-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



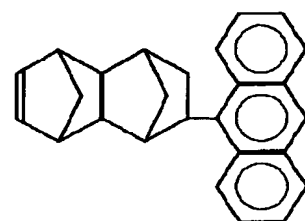
8-(ビフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



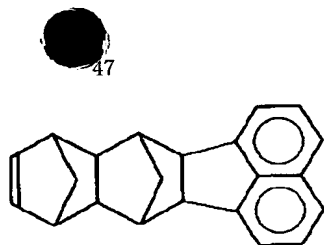
8-(α-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



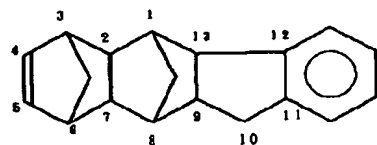
8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

【0060】

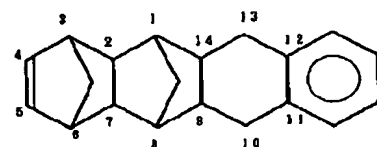
【化29】



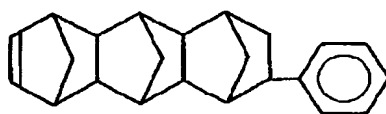
(シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物) に
シクロペンタジエンを
さらに付加した化合物



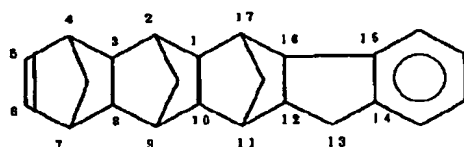
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³]-4-
ペンタデセン



11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.1⁴]-4-
ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ
[6.6.1.1³.6.1¹⁰.1³.0⁸.7
.0⁹.1⁴]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ
[8.7.0.1².8.1⁴.7.1¹¹.1⁷.0³.8
.0¹².1⁶]-5-エイコセン

【0061】 上記のような一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン (ロ) は、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0062】 これらの環状オレフィン (ロ) は、単独で*

*あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

(ハ) 炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエンとしては、具合的には、下記一般式 [III] ~ [VI] で示される非共役ジエンが挙げられる。

【0063】

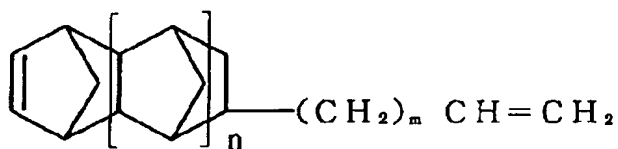
【化30】



(Yは炭素数1から16のアルキレン基)

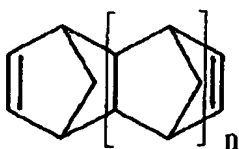
50

[III]



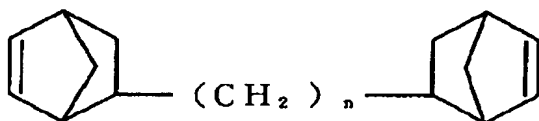
[IV]

(nは0、1、または2 ; mは0~11の整数)



[V]

(nは0、1または2)



[VI]

(nは0から6の整数)

【0064】上記式 [III] で表される非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、1,19-エイコジエンなど*30

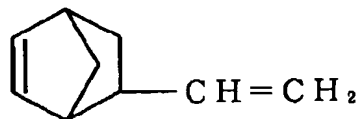
* などを例示することができる。

【0065】上記式 [IV] で表されるジエンとしては、

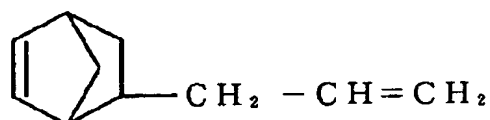
【0066】

【化31】

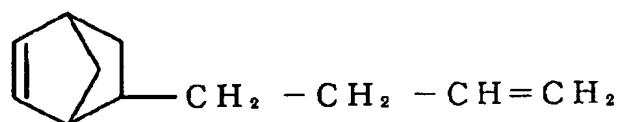
51
5-ビニル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;
(=5-ビニル-2- ノルボルネン)



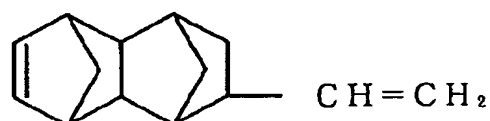
5-アリル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



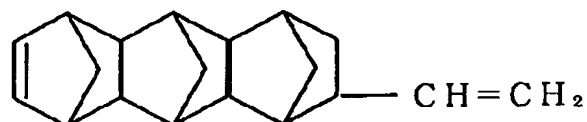
5-(3-ブテニル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



8-ビニル- テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3- ドデセン ;



11- ビニル- ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-
ヘプタデセン ;



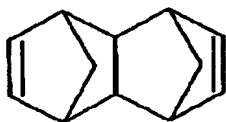
【0067】などを例示することができる。上記式
[V] で表される非共役ジエンとしては、

* 【0068】
* 【化32】

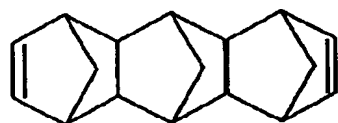
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン;



テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン;

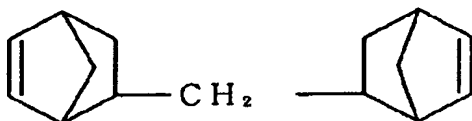


ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4,11-ヘプタデカジエン;

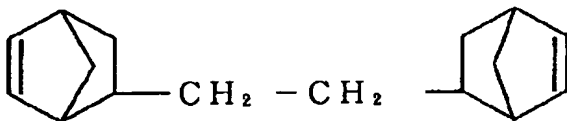


【0069】などを例示することができる。上記式[V * 【0070】
I] で表されるジエンとしては、 * 【化33】

1,1-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン;

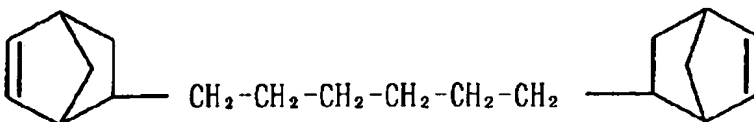


1,2-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン;



および

1,6-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)ヘキサン;



【0071】などを例示することができる。なお上記の非共役ジエン(ハ)において、二重結合を形成している炭素以外の炭素に結合している水素原子は炭化水素基で置換されていてもよい。

【0072】上記のような式[III]から[VI]で表される非共役ジエン(ハ)の中で、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,

5-ジエン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエンが好ましく用いられる。

【0073】上記のような重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分

[A]を具体的に例示する。まず式[III]で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]としては、エチレン・ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合

体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,9-デカジエン共重合体などを挙げるができる。

【0074】また式 [IV] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] としては、エチレン・ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・ノルボルネン・ビニルテトラシクロドデセン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・ビニルテトラシクロドデセン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・ビニルテトラシクロドデセン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・ビニルテトラシクロドデセン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・ビニルテトラシクロドデセン共重合体などを例示できる。

【0075】また式 [V] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] としては、エチレン・ノルボルネン・ノルボルナジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・ノルボルナジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・ノルボルナジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・ノルボルナジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・ノルボルナジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・テトラシクロドデカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・テトラシクロドデカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・テトラシクロドデカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・テトラシクロドデカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・テトラシクロドデカジエン共重合体などを例示できる。

【0076】また式 [VI] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系ランダム共重

合体成分 [A] としては、エチレン・ノルボルネン-1,2-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン-1,2-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン-1,2-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン-1,2-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン-1,2-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン共重合体などを挙げるができる。

【0077】上記環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] 中には、 α -オレフィンから誘導される単位は、通常40~95モル%、好ましくは42~90モル%の量で含まれており、環状オレフィンから誘導される単位は5~60モル%、好ましくは10~58モル%の量で含まれており、また、非共役ジエン化合物から誘導される単位は10モル%以下の量で含まれている。ただし、 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位と非共役ジエン単位との合計を100モル%とする。

【0078】この環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~5.0dl/g、好ましくは0.15~4.5dl/gである。また環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] のDSCで測定したガラス転移温度(Tg)は、10~250℃、好ましくは70~200℃であり、またヨウ素価は、2~30(g-ヨウ素/100g-重合体)、好ましくは2~20(g-ヨウ素/100g-重合体)の範囲である。

【0079】環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] の製造

上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] は、たとえば、(I) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期律表第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物と、(II) 有機アルミニウムオキシ化合物と、必要に応じて(III) 有機アルミニウム化合物とからなる触媒(以下、「メタロセン系触媒」と称する場合がある)、あるいは(IV) 可溶性バナジウム化合物と、(V) 有機アルミニウム化合物とからなる触媒(以下、バナジウム系触媒と称する場合がある)の存在下に、(イ) 炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ) 上記の式 [I] または [II] で表わされる、少なくとも1種の環状オレフィンと、(ハ) 上記の式 [III]、[IV] または [V] で表わされる非共役ジエン化合物とを共重合させることによって製造することができる。

【0080】まず、メタロセン系触媒について説明する。上記のようなメタロセン系触媒を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期律表第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物(I)としては、下式 [IX] で表わされる化合物を例示することが

できる。

【0081】 $ML_x \cdots [IX]$

上記式【IX】において、Mは周期律表の第IVB族およびランタニドから選ばれる遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイットリビウムであり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは炭素数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R （ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基である）または水素原子であり、xは遷移金属の原子価である。

【0082】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基またはメチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0083】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記式【IX】で表わされる化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0084】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、下記のようなものが挙げられる。炭素数が1～12の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、ネオフィル基などのアラールキル基が例示される。

【0085】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示される。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

【0086】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。 SO_3R で表わされる配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

【0087】上記一般式【IX】で表わされる化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式【X】で表わされる。

$R^1, R^2, R^3, R^4, M \cdots [X]$

（ただし、一般式【X】において、Mはジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイットリビウムであり、 R^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R または水素原子であり、aは1以上の整数であり、 $a+b+c+d=4$ である。）本発明では上記一般式【X】において R^2 、 R^3 および R^4 のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、たとえば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデンなどのアルキリデン基、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R または水素原子である。

【0088】本発明では、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有し、かつこれらがブリッジ構造を形成しているジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

【0089】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスル

ホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)

ト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド。

【0090】なお上記遷移金属化合物の例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。また、プロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert- などの異性体を含む。

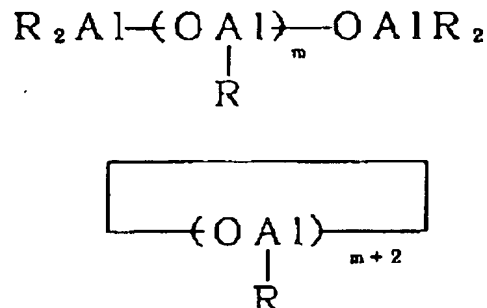
【0091】本発明では上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金属、ネオジウム金属、サマリウム金属またはイットリウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0092】また上記のメタロセン系触媒を形成する有機アルミニウムオキシ化合物(II)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0093】このような従来公知のアルミノオキサンは、具体的には下記一般式で表わされる。

【0094】

【化34】



【0095】(上記一般式において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。)

ここで、このアルミノオキサンは、式 $[OAl(R^1)]$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式 $[OAl(R^2)]$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位〔ここで、 R^1 および R^2 は、上記 R と同様の炭化水素基を例示することができ、 R^1 および R^2 は相異なる基を表わす〕からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0096】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造され、通常、芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水を作用させる方法。

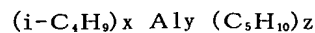
(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ化合物を反応させる方法。

【0097】これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンは、少量のアルミニウム以外の有機金属成分を含有していても差しつかえない。また回収された上記アルミノオキシンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0098】アルミノオキシンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシド等が挙げられる。

【0099】また下記一般式で表わされるイソプレニル

アルミニウムを用いることもできる。



(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0100】上記の有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。またアルミノオキシンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油等の石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち特に芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

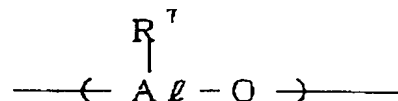
【0101】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、アルミノオキシンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。

【0102】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物では、該化合物を赤外分光法(IR)によって解析して、 1220 cm^{-1} 付近における吸光度(D_{1220})と、 1260 cm^{-1} 付近における吸光度(D_{1260})との比(D_{1260}/D_{1220})が、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0103】上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。

【0104】

【化35】



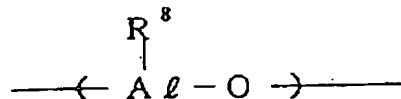
【0105】式中、 R^1 は炭素数1~12の炭化水素基である。このような炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを例示することができる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0106】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオ

キシ化合物は、上記式で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位の他に、下記式で表わされるオキシアルミニウム単位を含有してよい。

【0107】

【化36】



【0108】式中、 R^8 は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素原子である。また該 R^8 および上記式中の R^7 は互いに異なる基を表わす。

【0109】オキシアルミニウム単位を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウム単位を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が望ましい。

【0110】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(II)は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。また、有機アルミニウムオキシ化合物は、担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0111】上記のメタロセン系触媒を形成する触媒として必要に応じて用いられ有機アルミニウム化合物(III)としては、たとえば下記一般式[XI]で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0112】



(ただし、一般式[XI]において、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

上記一般式[XI]において、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0113】このような有機アルミニウム化合物として、具体的には、以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソブ*

* レニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0114】また有機アルミニウム化合物(III)として、下記一般式[XII]で表わされる化合物を用いることもできる。



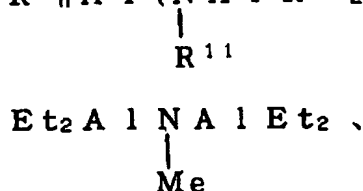
(ただし、一般式[XII]において、 R^5 は上記と同様であり、Yは $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7$ 基、 $-OAlR^8$ 基、 $-NR^9$ 基、 $-SiR^{10}$ 基または $-N(R^{11})AlR^{12}$ 基であり、nは1～2であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{11} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^9 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{10} および R^{12} はメチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i) $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^5_n Al (OSiR^7)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $Et_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など、(iii) $R^5_n Al (OAlR^8)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $Et_2 Al OAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al OAl(iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^5_n Al (NR^9)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $Me_2 Al NEt_2$ 、 $Et_2 Al NHMe$ 、 $Me_2 Al NHEt$ 、 $Et_2 Al N(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N(SiMe_3)_2$ など、(v) $R^5_n Al (SiR^{10})_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば $(iso-Bu)_2 Al SiMe_3$ など、

【0115】

【化37】

(VI) $R^5_n Al (N Al R^{12}_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(iso-Bu) $_2$ Al - N Al (iso-Bu) $_2$ など。



【0116】上記一般式[V]および[VI]で表わされる有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^5_n Al$ 、 $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ 、 $R^5_n Al (OAlR^6_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R^5 がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

【0117】上記のようなメタロセン系触媒の調製法としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物(I)と有機アルミニウムオキシ化合物(II)、また有機アルミニウム化合物(III)は重合器内に別々にフィードしてもよく、また予め重合器の系外で接触させておいてもよい。

【0118】上記第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物(I)の触媒濃度は、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル/リットルであり、有機アルミニウムオキシ化合物の触媒濃度は、遷移金属化合物の1から 10^4 当量用いるのが好ましい。また、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物の触媒濃度は、有機アルミニウムオキシ化合物のアルミ原子の0.01から100当量用いるのが好ましい。

【0119】次に、上記のパナジウム系触媒について説明する。ここで使用される可溶性パナジウム化合物(IV)は、具体的には下記式で表される。

【0120】式 $VO(OR)_3 \cdot X_d$ 、または、式 $V(OR)_3 \cdot X_d$ 。

ただし、上記の式において、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、a、b、cおよびdは、それぞれ、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ の関係を有する。

【0121】これらのパナジウム化合物の例としては、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Br$ 、 $VOCl_2$ 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ および $VOCl_3 \cdot 2(OC_6H_{17}OH)$ 等が挙げられる。これらのパナジウム化合物は単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

【0122】さらに、可溶性パナジウム化合物(i)は、次式で表されるように、第3級アルコキシ基を有するパナジウム化合物であってもよい。

$VO(OCR^1)_3 \cdot X_d$ 、または $V(OCR^1)_3 \cdot X_d$ 。

ただし、上記式において R^1 、 R^2 は、炭素数1~5の直鎖状または分岐状アルキル基であり、Xは塩素原子または臭素原子である。また、a、b、c、dは、 $0.5 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 2.5$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0.5 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 3.5$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ を満たす。

【0123】上記式で表される第3級アルコキシ基を配位子として有する可溶性パナジウム化合物としては、具体的には以下に記載する化合物が挙げられる。 VO (tert-ブチルオキシ) Cl_2 、 VO (tert-ブチルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (tert-ブチルオキシ) $_3$ 、 VO (2,3-ジメチル-2-ブチルオキシ) Cl_2 、 VO (2,3-ジメチル-2-ブチルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (2,3-ジメチル-2-ブチルオキシ) $_3$ 、 VO (2-メチル-2-ペンチルオキシ) Cl_2 、 VO (2-メチル-2-ペンチルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (2-メチル-2-ペンチルオキシ) $_3$ 、 VO (3-メチル-3-ペンチルオキシ) Cl_2 、 VO (3-メチル-3-ペンチルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (3-メチル-3-ペンチルオキシ) $_3$ 、 VO (2,3-ジメチル-3-ペンチルオキシ) Cl_2 、 VO (2,3-ジメチル-3-ペンチルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (2,3-ジメチル-3-ペンチルオキシ) $_3$ 、 VO (3-エチル-3-ペンチルオキシ) Cl_2 、 VO (3-エチル-3-ペンチルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (3-エチル-3-ペンチルオキシ) $_3$ 、 VO (2-メチル-2-ヘキシルオキシ) Cl_2 、 VO (2-メチル-2-ヘキシルオキシ) $_2Cl$ 、 VO (2-メチル-2-ヘキシルオキシ) $_3$ など。

【0124】 V (tert-ブチルオキシ) Cl_3 、 V (tert-ブチルオキシ) $_2Cl_2$ 、 V (tert-ブチルオキシ) $_3Cl$ 、 V (2,3-ジメチル-2-ブチルオキシ) Cl_3 、 V (2,3-ジメチル-2-ブチルオキシ) $_2Cl_2$ 、 V (2,3-ジメチル-2-ブチルオキシ) $_3Cl$ など。

【0125】 V (tert-ブチルオキシ) Cl_3 、 V (tert-ブチルオキシ) $_2Cl_2$ 、 V (tert-ブチルオキシ) $_3Cl$ など。

【0126】これらの第3級アルコキシ基を有するパナ

ジウム化合物では、VO (アルコキシ基) Cl₂が好ましい。さらに、可溶性バナジウム化合物(i)は、次式で表されるように、β-ジケトン配位子として有するバナジウム化合物であってもよい。

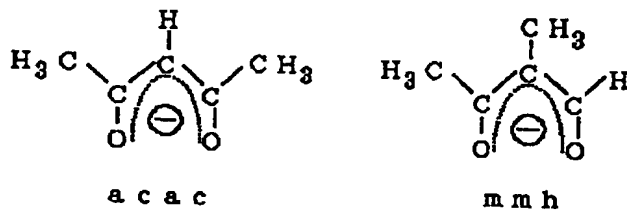
【0127】

VO (acac)₃・Y_h または V (mmh)₃・Y_h

ただし、上記式においてacacは、次式で表されるアセチルアセトナト基を表し、mmhは2-メチル-1,3-ブタンジオナト基を表す。またYは、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、さらに、e、f、g、hは、1 ≤ e ≤ 2、0 ≤ f ≤ 1、2 ≤ e + f ≤ 3、1 ≤ g ≤ 3、0 ≤ h ≤ 3、3 ≤ g + h ≤ 4を満たす。

【0128】

【化38】



【0129】上記式で表わされるβ-ジケトン配位子として有する可溶性バナジウム化合物としては、具体的には、以下に記載する化合物が挙げられる。なお、以下に示す式において、XはCl、F、Br、I、アルキル基、第1級アルコキシ基、第2級アルコキシ基のいずれかを表わすが、好ましくはClである。

【0130】VO (acac)₃、VO (mmh)₃、VO (acac)₂X₂、VO (acac)₂X、VO (mmh)₂X₂、VO (mmh)₂X など。V (acac)₃、V (mmh)₃、V (acac)₂X₂、V (acac)₂X、V (mmh)₂X₂、V (mmh)₂X など。

【0131】これらのβ-ジケトン配位子として有する可溶性バナジウム化合物ではVO (acac)₃、VO (mmh)₃、V (acac)₃、V (mmh)₃が好ましい。さらにこのバナジウム化合物は、上記式で表わされるバナジウム化合物に電子供与体が付加した付加物であってもよい。

【0132】ここで、上記のバナジウム化合物と付加物を形成する電子供与体の例としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、および、アルコキシシラン等の含酸素電子供与体、ならびにアンモニア、アミン、ニトリル、および、イソシアネート等の含窒素電子供与体が挙げられる。

【0133】このような電子供与体として用いられる具体的な化合物の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコールおよびイソプロピ

ルベンジルアルコールのような炭素数1~18のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノールおよびトリクロロヘキサノールのような炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノールおよびナフトールのような炭素数6~20のフェノール類(これらのフェノール類は低級アルキル基を有してよい)；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびベンゾキノンのような炭素数3~15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒドおよびナフトアルデヒドのような炭素数2~15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アリス酸メチル、アリス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリドおよび炭酸エチルのような炭素数2~30の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリドおよびアリス酸クロリドのような炭素数2~15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソールおよびジフェニルエーテルのような炭素数2~20のエーテル類；無水酢酸、無水フタル酸および無水安息香酸のような酸無水物；ケイ酸エチルおよびジフェニルメトキシシランのようなアルコキシシラン；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジメチルアミドおよびトルイル酸N,N-ジメチルアミドのような酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミンおよびテトラメチルエチレンジアミンのようなアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリルおよびトリニトリルのようなニトリル類；ならびにピリジン、メチルピリジン、エチルピリジンおよびジメチルピリジンのようなピリジン類が挙げられる。これらの電子供与体は、単独であるいは組合わせて使用することができる。

【0134】また、上記可溶性バナジウム化合物(IV)とともに用いられる有機アルミニウム化合物(V)は、分子内に少なくとも1個のAl-C炭素結合を有する化合物である。

【0135】この有機アルミニウム化合物の例として

は、下記式(イ)および(ロ)で表わされる化合物が挙げられる。

(イ) 式 $R^1_n Al (OR^2)_m H_p X_q$ で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0136】ここで R^1 および R^2 は炭素数が、通常は1~15、好ましくは1~4の炭化水素基で、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、mは $0 \leq m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、かつ $m+n+p+q=3$ である。

【0137】(ロ) 式 $M^1 Al R^1$ で表わされる第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。ここで M^1 はLi、NaまたはKであり、 R^1 は前記と同じ意味である。

【0138】前記の式(イ)で表わされる有機アルミニウム化合物の例としては、具体的には以下に記載する化合物が挙げられる。

式 $R^1_n Al (OR^2)_m \cdots (1)$

で表わされる化合物；ここで R^1 および R^2 は前記と同じ意味であり、mは好ましくは $1.5 \leq m < 3$ の数である。

【0139】式 $R^1_m Al X_n \cdots (2)$

で表わされる化合物；ここで R^1 は前記と同じ意味であり、Xはハロゲン原子、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。

【0140】式 $R^1_m Al H_n \cdots (3)$

で表わされる化合物；ここで R^1 は前記と同じ意味であり、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。

【0141】式 $R^1_n Al (OR^2)_m X_q \cdots (4)$

で表わされる化合物；ここで R^1 および R^2 は前記と同じ意味であり、Xはハロゲン原子、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である。

【0142】上記式(1)で表わされる有機アルミニウム化合物の具体的な例としては、トリエチルアルミニウムおよびトリブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム；トリイソプロペニルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシドおよびジブチルアルミニウムブトキシドのようなジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエチリド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドおよび式 $R^1_{2.5} Al (OR^2)_{0.5}$ 等 (R^1 、 R^2 はアルキル基) で表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0143】上記式(2)で表わされる有機アルミニウム化合物の具体的な例としては、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリドおよびジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリドおよびエチルアルミニウ

ムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリドおよびブチルアルミニウムジブロミドのような部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0144】上記式(3)で表わされる有機アルミニウム化合物の具体的な例としては、ジエチルアルミニウムヒドロドおよびジブチルアルミニウムヒドリドのようなジアルキルアルミニウムヒドリド；ならびにエチルアルミニウムジヒドリドおよびプロピルアルミニウムジヒドリドのように部分的に水素化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0145】上記式(4)で表わされる有機アルミニウム化合物の具体的な例としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリドおよびエチルアルミニウムエトキシブロミドのように部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0146】さらに有機アルミニウム化合物は、たとえば酸素原子あるいは窒素原子を介して、2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物のように式(イ)で表わされる化合物に類似する化合物であってもよい。

【0147】このような化合物の具体的な例としては、 $(C_2H_5)_2 Al O Al (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 Al O Al (C_4H_9)_2$ および $(C_2H_5)_2 Al N (C_6H_5)_2 Al (C_2H_5)_2$ が挙げられる。

【0148】また、前記の式(ロ)で表わされる有機アルミニウム化合物の例としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ および $Li Al (C_4H_9)_4$ が挙げられる。これらの中では、特にアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドまたはこれらの混合物を用いるのが好ましい。

【0149】また、バナジウム系触媒を形成する有機アルミニウム化合物(V)として、有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノオキサン)を使用することができる。このアルミノオキサンは、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性のアルミノオキサンであってもよい。これらのアルミノオキサンは、すでにメタロセン系触媒の項で説明した。

【0150】本発明において上述した可溶性バナジウム化合物(IV)および有機アルミニウム化合物(V)は、そのまま使用することもできるし、担体に担持させて使用することもできる。ここで、担体化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnO_2 、 SnO 、 BaO 、 ThO などの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。これらの担体化合物は単独であるいは組み合わせ

て使用することができる。

【0151】上記の炭素数2以上の α -オレフィン(イ)と環状オレフィン(ロ)と非共役ジエン化合物(ハ)との共重合反応は、通常は液相で行なわれ、可溶性バナジウム化合物(IV)および有機アルミニウム化合物(V)は、通常それぞれ反応溶媒で希釈して重合溶液中に供給される。

【0152】上記の可溶性バナジウム化合物(IV)の触媒濃度は、 10^{-8} ～ 10^{-2} モル/リットル、好ましくは 10^{-6} ～ 10^{-3} モル/リットルであり、有機アルミニウム化合物の触媒濃度は、遷移金属化合物の1～ 10^4 当量の量で用いるのが好ましい。

【0153】上述したメタロセン系触媒あるいはバナジウム系触媒の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン(イ)と環状オレフィン(ロ)と非共役ジエン化合物(ハ)との共重合を行なう際の重合形態としては、溶液重合、モノマー溶媒重合、スラリー重合がある。

【0154】また、上記共重合で用いられる重合溶媒としては、たとえば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを例示することができる。これらの溶媒は、単独であるいは混合して用いることができる。

【0155】上記の重合温度は、 -50 ～ 230°C 、好ましくは -30 ～ 200°C 、さらに好ましくは -20 ～ 150°C の範囲であり、重合反応時間は、2分～5時間、好ましくは5分～3時間である。また、重合反応の際の圧力は、0を超えて 1000 kg/cm^2 、好ましくは0を超えて 50 kg/cm^2 の範囲である。

【0156】炭素数2以上の α -オレフィン(イ)、環状オレフィン(ロ)および非共役ジエン化合物(ハ)の各成分の供給濃度比は、 $((\text{ロ}) + (\text{ハ})) / ((\text{イ}) + (\text{ロ}) + (\text{ハ}))$ の値が $0.60 \sim 0.99$ の範囲内にあることが好ましく、 $0.70 \sim 0.98$ の範囲にあることが特に好ましい。また(ロ)と(ハ)との比率については、 $(\text{ハ}) / ((\text{ロ}) + (\text{ハ}))$ の値が $0.01 \sim 0.80$ の範囲にあることが好ましく、 $0.01 \sim 0.50$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0157】上記のようにして得られる環状オレフィン系共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度の変化させること等により調節することができる。

【0158】本発明のポリプロピレン成分[B]について説明する。

ポリプロピレン成分[B]

本発明のポリプロピレン成分[B]は、上記のような重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下で、プロピレンを重合させて得られる。

【0159】上記ポリプロピレン成分[B]においては、該プロピレン成分の性質を損なわない範囲で他の α -オレフィンを付加重合させることもできる。より具体的には、他の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数2～20の α -オレフィンを挙げることができる。

10 【0160】環状オレフィン系共重合体組成物[C]

本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、ポリプロピレン成分[B]とからなっているが、該組成物[C]中に環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]は、1～95重量%好ましくは5～95重量%の量で存在している。

【0161】このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分

20 [A]と、該環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下に、プロピレンの重合を行なって得られるポリプロピレン成分[B]とからなっており、組成物[C]中では、ポリプロピレン成分[B]と、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]とは、少なくとも一部が化学的に結合していると考えられる。このことは、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]が、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の非存在下にプロピレンを重合して得られるポリプロピレン成分[B]と、上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]とを単にブレンドしてなる環状オレフィン系共重合体組成物よりも、靱性に優れていることから示される。このため、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]相とポリプロピレン成分[B]相の分散性が良好となり、耐熱性、および靱性の向上した共重合体組成物[C]が得られる。

【0162】ここでポリプロピレン成分[B]は、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の存在下で製造される環状オレフィン系共重合体組成物[C]において、成分[A]以外の部分を意味するが、実際には本発明の環状オレフィン系共重合体組成物[C]中においては成分[B]と環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]との相溶性が良いため、組成物[C]中から、上記ポリプロピレン成分[B]のすべてを取り出すことができない。

【0163】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、上記のように環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、該共重合体成分[A]の存在下に、プロピレンを重合することにより得られるポリプロピレン成分[B]とからなっているが、このような環状オレフィン系系共重合体組成物[C]を製造する際に用

いられる重合用触媒およびこれらの触媒を用いた重合方法について具体的に説明する。

【0164】環状オレフィン系共重合体組成物の製造なお本発明において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0165】本発明の環状オレフィン系共重合体の組成物の製造法すなわち[A]成分存在下でのプロピレン重合は、後述するような[P]遷移金属化合物触媒成分と[Q]有機金属化合物触媒成分を用い、必要に応じて電子供与体[R]を用いて行う。

【0166】まず[P]遷移金属化合物触媒成分について説明する。本発明では、[P]遷移金属化合物触媒成分として、周期律表第III～VIII族から選ばれる遷移金属を含む化合物を挙げることができ、好ましくはTi、Zr、Hf、Nb、Ta、CrおよびVから選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含む化合物を挙げることができる。

【0167】このような[P]遷移金属化合物触媒成分としては、公知の触媒成分を用いることができるが、具体的には、たとえば、チタンおよびハロゲンを含む固体状チタン触媒成分を挙げることができる。さらに具体的には、固体状チタン触媒成分の一例として、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび好ましくは電子供与体(a)を含有する固体状チタン触媒成分[P-1]を挙げることができる。

【0168】このような固体状チタン触媒成分[P-1]の調製方法については、たとえば、以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。特開昭51-281189号、特開昭50-126590号、特開昭51-92885号、特公昭57-45244号、特公昭57-26613号、特公昭61-5483号、特開昭56-811号、特公昭60-37804号、特公昭59-50246号、特開昭58-83006号、特開昭48-16986号、特開昭49-65999号、特開昭49-86482号、特公昭56-39767号、特公昭56-32322号、特開昭55-29591号、特開昭53-146292号、特開昭57-63310号、特開昭57-63311号、特開昭57-63312号、特開昭62-273206号、特開昭63-69804号、特開昭61-21109号、特開昭63-264607号、特開昭60-23404号、特開昭60-44507号、特開昭60-158204号、特開昭61-55104号、特開昭2-28201号、特開昭58-196210号、特開昭64-54005号、特開昭59-149905号、特開昭61-145206号、特開昭63-302号、特開昭63-225605号、特開昭64-69610号、特開平1-16870

7号、特開昭62-104810号、特開昭62-104811号、特開昭62-104812号、特開昭62-104813号など。

【0169】この固体状チタン触媒成分[P-1]は、たとえば四価のチタン化合物、マグネシウム化合物および好ましくは電子供与体(a)を用い、これら化合物を接触させることにより調製される。

【0170】このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合物を挙げることができる。



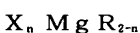
式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。

【0171】このような化合物として、具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

【0172】これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0173】固体状チタン触媒成分[P-1]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0174】還元能を有するマグネシウム化合物としては、たとえば下式で表わされる有機マグネシウム化合物を挙げることができる。



式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なっているとしてもよく、Xはハロゲンである。

【0175】このような還元能を有する有機マグネシウム化合物としては、具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム

ム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、その他ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。

【0176】また、還元能を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド、フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、*n*-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムを用いることもできる。

【0177】これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0178】なお、上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、後述する有機金属化合物、たとえばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。マグネシウム化合物が固体である場合、電子供与体(a)として後述するアルコール類、カルボン酸類、アルデヒド類、アミン類、金属酸エステル類などを用いて液体状態にすることができる。

【0179】固体状チタン触媒成分[P-1]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に

得られる固体状チタン触媒成分[P-1]中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0180】これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましい。

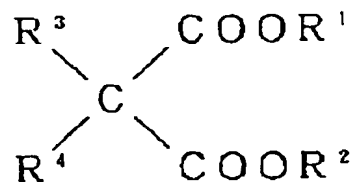
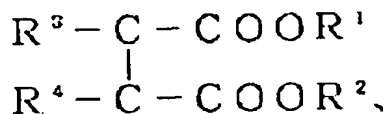
【0181】固体状チタン触媒成分[P-1]の調製においては、好ましくは電子供与体(a)が用いられる。このような電子供与体(a)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体を挙げることができる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-パレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステ

ル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などを例示することができる。

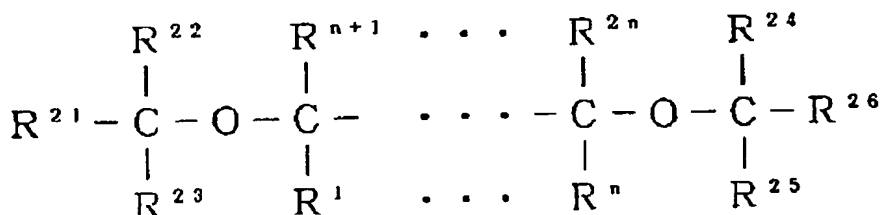
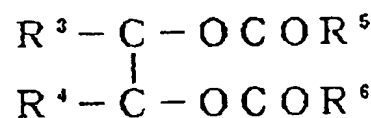
【0182】また有機酸エステルとしては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げるることができる。

【0183】

【化39】



または



【0188】(ただし式中、nは $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。) 好ましい具体例としては、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピ

*【0184】(式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は水素または置換または非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^1 \sim R^6$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、 $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_3H 、 $-C-N-C-$ 、 NH_2 などの基を有する。) このような、多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0185】好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

*20

【0186】特に好ましい多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル類を例示することができる。さらにポリエーテル化合物として下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【0187】

【化40】

ル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパンなどを例示することができる。

【0189】上記のような電子供与体(a)は2種以上併用することができる。なお本発明で用いられる固体状触媒成分[P-1]は、調製時に、上記のような化合物に加えて、担体化合物および反応助剤などとして用い

られる珪素、リン、アルミニウムなどを含む有機および無機化合物などを接触させて調製してもよい。

【0190】このような担体化合物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO 、スチレンージビニルベンゼン共重合体などの樹脂などが用いられる。この中で Al_2O_3 、 SiO_2 、スチレンージビニルベンゼン共重合体が好ましい。

【0191】本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[P-1]は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および好ましくは電子供与体(a)を接触させて調製される。

【0192】これら化合物を用いた固体状チタン触媒成分[P-1]の調製方法は、特に限定されるものではないが、この方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒から成る溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体(a)から成る錯体を有機金属化合物と接触反応させた後チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体(a)を接触反応させる方法。この際、予め該接触物をハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体(a)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体(a)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体(a)から成る錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体(a)から成る錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反

応は、各成分を電子供与体(a)および/または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

【0193】なお、この方法においては、上記電子供与体(a)を少なくとも一回は用いることが好ましい。

(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体(a)の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体(a)およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15) マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体(a)と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体(a)とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(16) マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および/または接触・反応時に電子供与体(a)や、反応助剤を用いることが好ましい。

(17) 上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体(a)およびチタン化合物と接触させる方法。

(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および/またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体(a)と反応させる方法。

(20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および/または電子供与体(a)とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

(21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで、電子供与体(a)およびチタン化合物を反応させる方法。

【0194】このような固体状チタン触媒成分[P-1]の調製は、通常 -70°C ～ 200°C 、好ましくは -50°C ～ 150°C の温度で行われる。このようにして得られ

る固体状チタン触媒成分 [P-1] は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび好ましくは電子供与体(a) を含有している。

【0195】この固体状チタン触媒成分 [P-1] において、ハロゲン/チタン (原子比) は、2~200、好ましくは4~90であり、マグネシウム/チタン (原子比) は、1~100、好ましくは2~50であることが望ましい。

【0196】また好ましくは電子供与体(a) は、通常、電子供与体(a) /チタン (モル比) が、0.01~100、好ましくは0.05~50の割合で含有される。本発明では、上記のような固体状チタン触媒成分 [P-1] については、チタン化合物を用いる例について説明したが、上記のチタン化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに代えて例示することもできる。

【0197】本発明では、[P] 遷移金属化合物触媒成分として挙げられる固体状チタン触媒成分の他の一例として、従来公知の [P-2] 三塩化チタン系触媒成分を用いることもできる。

【0198】このような [P-2] 三塩化チタン系触媒成分の調製方法については、たとえば、以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。特開昭56-34711号、特開昭61-287904号、特開昭63-75007号、特開昭63-83106号、特開昭59-13630号、特開昭63-108008号、特開昭63-27508号、特開昭57-70110号、特開昭58-219207号、特開平1-144405号、特開平1-292011号、特開平1-292011号など。

【0199】[P-2] 三塩化チタン系触媒成分としては、具体的に三塩化チタンが挙げられる。この三塩化チタンとしては、たとえば四塩化チタンを、水素や金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属チタンなどの金属あるいは有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物などの有機金属化合物と接触させて還元して得られる三塩化チタンが好ましく用いられる。またこのような三塩化チタンは、前述の電子供与体(a) および/または四価のチタン化合物とともに、あるいはこれらと接触させた後に用いることもできる。

【0200】さらに本発明では、[P] 遷移金属化合物触媒成分として、[P-3] メタロセン化合物を用いることもできる。このような [P-3] メタロセン化合物の調製方法については、たとえば、以下に例示する公報にその詳細が記載されている。

【0201】特開昭61-221207号、特開昭62-121707号、特開昭63-66206号、特開平2-22307号、特開平2-173110号、特開平2-302410号、特開平1-129003号、特開平1-210404号、特開平3-66710号、特開

昭3-70710号、特開平1-207248号、特開昭63-222177号、特開昭63-222178号、特開昭63-222179号、特開平1-12407号、特開平1-301704号、特開平1-319489号、特開平3-74412号、特開昭61-264010号、特開平1-275609号、特開昭63-251405号、特開昭64-74202号、特開平2-41303号、特開平2-131488号、特開平3-56508号、特開平3-70708号、特開平3-70709号など。

【0202】このような [P-3] メタロセン化合物としては、具体的には、環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] の製造の際に用いられた、式 [IX] : ML_x で表される周期律表第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物 (I) が挙げられる。

【0203】この式 [IX] : ML_x で示される化合物として具体的に例示した前記ジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置換えた化合物を用いることもできる。

【0204】本発明では、メタロセン化合物 [P-3] として、中心の金属原子がジルコニウムであるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0205】また、上記のような [P-3] メタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体に担持させて用いることもできる。担体化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。

【0206】これらの担体化合物は、二種以上組み合わせ用いることもできる。これらのうち、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO が好ましく用いられる。次に、重合触媒 [I] を形成する周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分 [Q] について説明する。

【0207】このような有機金属化合物触媒成分 [Q] としては、たとえば、[Q-1] 有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、第II族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

【0208】このような [Q-1] 有機アルミニウム化合物としては、たとえば、前記環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A] の製造の際に掲げた、式 [XI] : $R^s_A Al X_{3-n}$ で示される有機アルミニウム化合物、または、式 [XII] : $R^s_A Al Y_{3-n}$ で示される有機ア

10

20

30

40

50

ルミニウム化合物を用いることができる。

【0209】第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。



(但し、 M^i はLi、Na、Kであり、 R^j は炭素数1～15の炭化水素基である)

具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 、などが挙げられる。

【0210】第II族金属の有機金属化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。



(但し、 R^k 、 R^l は炭素数1～15の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なっているもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 M^2 はMg、Zn、Cdである)

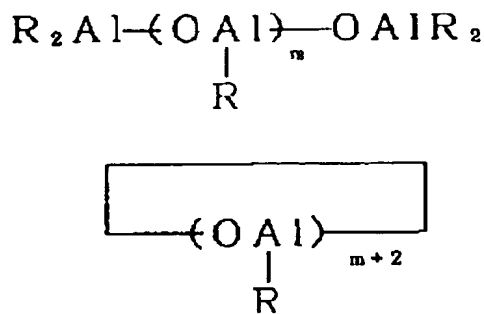
具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどが挙げられる。

【0211】これらの化合物は、2種以上併用することもできる。このような【Q-2】有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には、前記環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】の製造の際に用いられたものと同様のアルミノオキサン類を例示することができる。

【0212】すなわち、

【0213】

【化41】



【0214】ここで、このアルミノオキサンは、式【OAl(R^1)】で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式【OAl(R^2)】で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位【ここで、 R^1 および R^2 は、上記Rと同様の炭化水素基を例示することができ、 R^1 および R^2 は相異なる基を表わす】からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。その場合には、メチルオキシアルミニウム単位(OAl(CH_3))を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含む混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されたアルミノオキサンが好適である。

【0215】本発明で用いられる【Q-2】有機アルミニ

ウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本出願人らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0216】このようなアルミノオキサンの製造法については、前記環状オレフィン系ランダム共重合体成分

【A】の製造の項で詳説したとおりである。なお本発明では、【P】遷移金属化合物触媒成分が【P-1】固体状チタン触媒成分または【P-2】三塩化チタン系触媒成分である場合には、【Q】有機金属化合物触媒成分は、【Q-1】有機アルミニウム化合物であることが好ましく、【P】遷移金属化合物触媒成分が【P-3】メタロセン化合物である場合には、【Q】有機金属化合物触媒成分は、【Q-2】有機アルミニウムオキシ化合物であることが好ましい。

【0217】またこのような【P】遷移金属化合物触媒成分および【Q】有機金属化合物触媒成分を用いて、

【A】成分存在下でプロピレンを重合させるに際して、必要に応じて前述した電子供与体(a) または下記のような電子供与体(b)を用いてもよい。

【0218】このような電子供与体(b)としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。



(式中、Rおよび R' は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

【0219】トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキ

シシラン、エチルトリイソプロポキシシシラン、ビニルト
 リプトキシシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシシ
 ラン、シクロヘキシルトリエトキシシシラン、2-ノルボルナ
 ントリメトキシシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシ
 シラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシシラン、ケイ酸
 エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシシラン、
 メチルトリアリロキシ(allyloxy)シシラン、ビニルトリス
 (β-メトキシエトキシシシラン)、ビニルトリアセトキ
 シシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シク
 ロペンチルトリメトキシシシラン、2-メチルシクロペンチ
 ルトリメトキシシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルト
 リメトキシシシラン、シクロペンチルトリエトキシシシ
 ラン、ジシクロペンチルジメトキシシシラン、ビス(2-メチ
 ルシクロペンチル)ジメトキシシシラン、ビス(2,3-ジメ
 チルシクロペンチル)ジメトキシシシラン、ジシクロペン
 チルジエトキシシシラン、トリシクロペンチルメトキシシ
 シラン、トリシクロペンチルエトキシシシラン、ジシクロペ
 ンチルメチルメトキシシシラン、ジシクロペンチルエチル
 メトキシシシラン、ヘキセニルトリメトキシシシラン、ジシ
 クロペンチルメチルエトキシシシラン、シクロペンチルジ
 メチルメトキシシシラン、シクロペンチルジエチルメトキ
 シシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシシラン。

【0220】これらのうち、エチルトリエトキシシシ
 ラン、n-プロピルトリエトキシシシラン、t-ブチルトリエト
 キシシシラン、ビニルトリエトキシシシラン、フェニルトリ
 エトキシシシラン、ビニルトリプトキシシシラン、ジフェニ
 ルジメトキシシシラン、フェニルメチルジメトキシシシ
 ラン、ビスp-トリルジメトキシシシラン、p-トリルメチルジ
 メトキシシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシシラン、
 シクロヘキシルメチルジメトキシシシラン、2-ノルボルナ
 ントリエトキシシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキ
 シシラン、フェニルトリエトキシシシラン、ジシクロペン
 チルジメトキシシシラン、ヘキセニルトリメトキシシシ
 ラン、シクロペンチルトリエトキシシシラン、トリシクロペ
 ンチルメトキシシシラン、シクロペンチルジメチルメトキ
 シシランなどが好ましく用いられる。

【0221】これらの有機ケイ素化合物は、2種以上組
 み合わせて用いることもできる。さらに本発明では、電
 子供与体(b)として、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換
 ピペリジン類、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミ
 ン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置
 換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジ
 ン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの
 置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与体、トリ
 エチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、ト
 リイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、
 トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホ
 スファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン
 酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テト
 ラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類など

の含酸素電子供与体を用いることもできる。

【0222】上記のような電子供与体(b)は、2種以上
 併用することができる。次に本発明で用いられるプロピ
 レン重合用触媒について説明する。本発明で用いられる
 プロピレン重合用触媒は、上記のようにして得られる重
 合触媒[P]と、周期律表第I族～第III族から選ばれ
 る金属を含む有機金属化合物触媒成分[Q]とから形成
 される。このプロピレン重合用触媒は、[P]重合触媒
 と、[Q]有機金属化合物触媒成分と、さらに[R]電
 子供与体とから形成されていてもよい。

【0223】また電子供与体[R]としては、前述した
 電子供与体(a)または電子供与体(b)が用いられる。こ
 れら電子供与体(a)および(b)は、併用されてもよい。
 なお本発明では、プロピレン重合用触媒は、上記のよ
 うな各成分以外にも、本発明の目的に反しない範囲で、
 プロピレンの重合に有用な他のオレフィン成分を含むこ
 とができる。

【0224】本発明で採用されるプロピレンの重合方
 法では、上記のようなプロピレン重合用触媒[P]の存在
 下に、プロピレンを重合させている。本発明では、重合
 は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重
 合法いずれにおいても実施することができる。

【0225】プロピレンの重合は、環状オレフィン系ラ
 ンダム共重合体成分[A]を炭化水素溶媒に溶解させて
 おいて、溶液状態あるいはスラリー状態で行なわれる。
 このプロピレン重合の際には、上記環状オレフィン系
 ランダム共重合体成分[A]は0.1グラム/リットル
 ～200グラム/リットルの量で用いられることが好ま
 しい。

【0226】なお、本発明の重合方法において、重合
 触媒[P]は、重合容積1リットル当り重合触媒[P]中
 の遷移金属原子に換算して、通常は約0.001～10
 ミリモル、好ましくは約0.005～20ミリモルの
 量で用いられる。有機金属化合物触媒成分[Q]は、該
 触媒成分[Q]中の金属原子が、重合系中の予備重合触
 媒[P]中の遷移金属原子1モルに対し、通常約1～2
 000モル、好ましくは約2～500モルとなるような
 量で用いられる。

【0227】電子供与体[R]が用いられる場合には、
 電子供与体[R]は、有機金属化合物触媒成分[Q]の
 金属原子1モルに対し、通常約0.001モル～10モ
 ル、好ましくは0.01モル～5モルの量で用いられ
 る。

【0228】重合時に水素を用いれば、得られる重合
 体の分子量を調節することができ、メルトフローレート
 の大きい重合体を得られる。本発明の重合方法では、重
 合は通常、以下のような条件下で行われる。

【0229】重合温度は、通常約20～300℃、好ま
 しくは約50～150℃であり、重合圧力は、常圧～1
 00kg/cm²、好ましくは約2～50kg/cm²である。本

発明の重合方法においては、上記プロピレンの重合を、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

【0230】上記のようにプロピン重合用触媒を用いて、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、該成分[A]の存在下でプロピレンの重合を行うと、環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]とポリプロピレン成分[B]とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を高い重合活性で製造することができる。

【0231】上記のようにして環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]と、該ランダム共重合体成分[A]の存在下に、プロピレンを重合させて得られるポリプロピレン成分[B]とからなる環状オレフィン系共重合体組成物[C]を含む溶液が得られる。このような溶液中に、環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、通常、10～500g/リットル、10～300g/リットルの濃度で含まれている。この溶液は、常法によって処理され、環状オレフィン系共重合体組成物[C]が得られる。

【0232】このようにして得られた環状オレフィン系共重合体組成物[C]中には、上記環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]は、1～99重量%、好ましくは5～95重量%の量で含まれている。ただし、該成分[A]とポリプロピレン成分[B]との合計を100重量%とする。

【0233】このような環状オレフィン系共重合体組成物[C]のメルトフローレート(MFR:260℃、2.16kg荷重下で測定)は、通常50.0～0.01g/10分、好ましくは20.0～0.05g/10分であり、熱変形温度(HDT)は、通常50～300℃、好ましくは70～200℃であり、曲げ弾性率(FM)は、通常17000～35000kg/cm²、好ましくは18000～32000kg/cm²であり、引張伸び(EL)は、通常10%以上、好ましくは15%以上である。

【0234】本発明で提供される環状オレフィン系共重合体組成物は、周知の方法によって成形加工される。たとえば、単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュウ押出機、円錐型二本スクリュウ押出機、コニーダー、プラティファイケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウス押出機などにより押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形される。

【0235】また本発明の環状オレフィン系共重合体組成物[C]には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記環状オレフィン系共重合体組成物[C]に衝撃強度をさらに向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0236】たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせで配合してもよく、たとえば、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せ等を例示することができる。

【0237】本発明では特に、フェノール系酸化防止剤および多価アルコールの脂肪酸エステルとを組み合わせで用いることが好ましく、該多価アルコールの脂肪酸エステルは3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルが用いられる。このようなフェノール系酸化防止剤は、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0～10重量部好ましくは0～5重量部さらに好ましくは0～2重量部の量で用いられ、また多価アルコールの脂肪酸エステルは環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0～10重量部、好ましくは0～5重量部の量で用いられる。

【0238】なお、本発明においては、上記のような方法で[A]成分存在下にプロピレンの重合(本重合)を行うが、このようなプロピレンの重合に先立ち、予備重合を行ってもよい。このような予備重合の際には、例えば、[P]遷移金属化合物触媒成分、および[Q]周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、炭素数3以上のα-オレフィンとポリエン化合物とが、該[P]遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01～2000gの量で、予備重合されてなる予備重合触媒が用いられる。

【0239】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、環状オレフィン系共重合体組成物にシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリ炭素数2以上の α -オレフィン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0240】

【発明の効果】本発明で得られる環状オレフィン系共重合体組成物【C】は、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】と、該ランダム共重合体成分【A】の存在下で、プロピレンを重合してなる重合体成分【B】とからなっており、環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】とポリプロピレン成分【B】とは、少なくとも一部が化学的に結合（高分子間化学結合）していると考えられる。

【0241】したがって、この環状オレフィン系共重合体組成物【C】では、環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】相とポリプロピレン成分【B】相との分散が良好となり、ポリプロピレンおよび環状オレフィン系ランダム共重合体が有する性質を損なうことなく、耐熱性、耐薬品性、剛性などに優れるとともに、靱性、他の樹脂との相溶性にも優れている。

【0242】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0243】なお本発明における各種物性値の測定方法及び評価方法を次に示す。

(1) 極限粘度 ($[\eta]$)

135℃、デカリン溶液 (1 g/リットル) 中でウベローデ型粘度計を用いて測定した。

(2) ガラス転移点 (T_g)

セイコー電子社製、DSC-220C、を用いてN₂雰囲気下、10℃/minの昇温速度で測定した。

(3) ポリマー中のモノマー組成比

¹³C-NMRにより測定した。

(4) ヨウ素価

JIS K3331に準じ、一塩化ヨウ素法により測定した。

(5) MFR

ASTM D1238に準じ、260℃、2.16 kg 荷重下で測定した。

(6) 試験片の作成

東芝機械 (株) 製射出成形機 IS50EPNおよび所定の試験片金型を用い、以下の成形条件で成形した。

【0244】なお試験片は成形後室温で48時間放置後測定に供給した。

成形条件：

シリンダ温度：230℃、

金型温度：60℃、

射出圧力1次/2次=1000/800 kg/cm²

(7) Izod 衝撃強度 (Iz)

ASTM D256に準じて測定した。

【0245】試験温度：23℃

(8) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に準じて行なった。

【0246】荷重：264psi

(9) 引張伸び (EL)

ASTM-D-638に準じて測定した。

(10) 曲げ弾性率 (FM)

ASTM-D-790に準じて行なった。

【0247】

【環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】の製造例】以下に、本発明に用いる環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】の製造例を示す。

【0248】

【環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】の製造例：(1)】攪拌翼を備えた1リットルのガラス製重合器を用いて、エチレン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン (以下TCDと略す)・1,9-デカジエン (以下1,9-DDと略す)の共重合反応を次の方法により連続的行なった。

【0249】重合器上部からTCDおよび1,9-DDのシクロヘキサン溶液を、重合器内におけるTCDの供給濃度が54.1グラム/リットルとなるように、また1,9-DDの供給濃度が5.2グラム/リットルとなるように連続的に供給した。また重合器上部から触媒として、VO(O・エチル)Cl₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように、エチルアルミニウムセスキクロリド (Al(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5}) のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるようにそれぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを36.0リットル/時間、窒素を33.0リットル/時間、水素を3.0リットル/時間の量で供給した。

【0250】重合器外部に取り付けられたジャケットに熱媒体を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行なった。上記共重合反応によって生成する、環状オレフィン系ランダム共重合体成分【A】の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように (すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように) 連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール (1:1) 混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、

水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行ない、重合液相を精製分離した。

【0251】について精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]を析出させた後、この固体部をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、共重合体[A]中に存在する未反応のTCDおよび1, 5-HDを抽出するためこの固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行なった。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0252】以上のようにして、得られたエチレン・TCD・1, 9-DD共重合体成分[A]は、 $[\eta]$ 0.85dl/g、Tg 131℃であり、TCD含有量は32.5モル%、ヨウ素価は6.3gヨウ素/100g重合体であった。

【0253】結果を表3に示す。

【0254】

【環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]の製造例：(2)】窒素雰囲気下で、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド(表2にはEt(Ind)₂ZrCl₂と記述)20.1mgを採取し、メチルアルモキサン(表2にはMAOと記述)のトルエン溶液(1.54mmol/ml)を6.2ml加え、常温で溶解させた。

【0255】トルエン260mlを含む1リットルステンレス製オートクレープに、常温、窒素気流下でNB 317gおよび1, 9-DD 32.7mlを加え5分間撹拌を行った。つづいて撹拌しながら常圧でエチレンを流通させ系内をエチレン雰囲気とした。オートクレープの内温を20℃に保ち、エチレンにて内圧が4kg/cm²となるように加圧した。10分間撹拌したのち、さきに用意したエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンを含むトルエン溶液から5.2mlを系内に添加することによって、エチレン、TCD、1, 5-ヘキサジエンの共重合反応を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対してエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドが0.10ミリモル/リットルであり、メチルアルモキサンが20ミリモル/リットルである。重合中、系内にエチレンを連続的に供給することにより、内圧を4kg/cm²に保持した。20分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合でホモキサーを用い強撹拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに蒸留

水で水洗を2回行い、重合液相を精製分離した。

【0256】について精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部(共重合体)をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のNBを抽出するため、この固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行なった。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0257】以上のようにして、得られたエチレン・NB・1, 9-DD共重合体は、 $[\eta]$ 1.33dl/g、Tg 144℃であり、NB含量は46.1モル%、ヨウ素価は7.3g/100g共重合体であった。

【0258】結果を表2に示す。

【0259】

【環状オレフィン系ランダム共重合体成分の製造例：

(3)】成分[A]の製造例(1)において、TCDを60.0グラム/リットルとなるように供給し、ジエンを供給しなかった以外は製造例(1)と同様にしてエチレン・TCD・1, 9-DD共重合体成分を製造した。

【0260】結果を表2に示す。

【0261】

【環状オレフィン系ランダム共重合体成分の製造例：

(4)】成分[A]の製造例(1)において、TCDのかわりにノルボルネン(以下NBと略す)を7.8グラム/リットルとなるように供給し、1, 9-DDを1.0グラム/リットルとなるように供給した以外は製造例(1)と同様にしてエチレン・NB・1, 9-DD共重合体成分を製造した。

【0262】結果を表1に示す。

【0263】

【実施例1】

「固体状チタン触媒成分の調製」無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを130℃で2時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに、130℃にて1時間撹拌混合を行ない、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)5.22gを添加し、これより2時間同温度にて撹拌保持した。

【0264】反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、得られた懸濁液を再び110℃で2時間、加熱した。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン

化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

【0265】以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分の組成は、チタン2.4重量%、塩素60重量%、マグネシウム20重量%、DIBP13.0重量%であった。

【0266】

【組成物の調製】内容積1リットルのオートクレーブに、環状オレフィン系共重合体1を15.5g溶解して含む、シクロヘキサン375ミリリットルを装入し、60℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム0.375ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)0.375ミリモルおよび調製しておいた固体状チタン触媒を、チタン原子換算で0.0075ミリモルTi装入した。

【0267】水素100ミリリットルを導入し、70℃に昇温したのち、この温度に20分保持してプロピレン重合を行なった。重合中の圧力は8kg/cm²に保った。重合終了後、重合生成物を含むスラリーを、3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部(共重合体)をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。その後固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0268】以上のようにして、47.0gからなる環状オレフィン系共重合体組成物が得られ、この中には環状オレフィン系ランダム共重合体成分[A]が33重量%、ポリプロピレン成分[B]が67重量%の割合で含まれていることがわかった。環状オレフィン系共重合体組成物[C]のMFRは0.1g/10分であった。この組成物[C]の熱変形温度は92℃、曲げ弾性率は20000kg/cm²であった。また引張試験における伸びは、18%であった。このように、引っ張り伸び、すなわち靱性が向上していることから、[A]、[B]両者の相溶性が良好であることが示された。

【0269】結果を表2に示す。

【0270】

【比較例1】実施例1において、環状オレフィン系共重合体成分[A]を用いなかった以外は、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。33.0gの共重合体得られた。

【0271】結果を表4に示す。ポリプロピレン単味では、耐熱性、剛性、靱性とも低いことが示された。

【0272】

【比較例2】製造例(1)に示す共重合体成分[A]の単味物性を測定した。結果を表4に示す。

【0273】耐熱性に優れるものの、靱性が低く、また[A]、[B]両成分の相溶性が悪いことが示された。

【0274】

【比較例3】比較例1で得られたポリプロピレン13.4gと、製造例(1)に示す共重合体成分[A]を6.6g、パラキシレン1000ml中で、135℃で溶液ブレンドした。2時間後、加熱を止め、あつい溶液を強撹拌下大量のアセトンと接触させることにより析出させ、固体部を濾過により回収することによりブレンド物を得た。

【0275】評価結果を表4に示す。環状オレフィン系共重合体成分[A]とポリプロピレンを単にブレンドしただけでは非相溶であり、靱性の低い混合物しか得られないことが示された。

【0276】

【実施例2】実施例1において、水素量を150mlとしたこと以外は実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行い、組成物を製造した。48.4gの組成物を得た。

【0277】結果を表4に示す。組成物のMFRは高くなるが、高い引張伸びを示し、[A]、[B]両成分の相溶性がよいことが示された。

【0278】

【実施例3】実施例1において、重合時に加えるトリエチルアルミニウム0.160ミリモルCMMS0.160ミリモルおよび調製しておいた固体状チタン触媒を、チタン原子換算で0.0032ミリモルTi用いたこと以外は実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行い、組成物を製造した。21.1gの組成物を得た。

【0279】結果を表4に示す。[A]成分の割合が多くなると、ポリプロピレンに比べて耐熱性が大きく向上することが示された。

【0280】

【実施例4】実施例1において、環状オレフィン系共重合体[A]成分として製造例(1)に示す共重合体成分[A]のかわりに、製造例(2)に示す共重合体成分を用いた以外は実施例1と同様にしてプロピレンを重合し、組成物を製造した。51.7gの組成物を得た。

【0281】結果を表4に示す。環状オレフィン系共重合体の環状オレフィン成分としてTCDのかわりにNBを用いた場合でも、耐熱性、剛性、靱性に優れた組成物となることが示された。

【0282】

【比較例4】実施例1において、環状オレフィン系共重合体[A]成分として製造例(1)に示す共重合体成分のかわりに、製造例(3)に示す共重合体成分を用いた以外は実施例1と同様にしてプロピレンを重合した。48.4gの生成物を得た。

【0283】結果を表4に示す。環状オレフィン系共重合体としてジエン成分を含有しない共重合体を用いた場合、靱性は発現せず、[A]、[B]両成分の相溶性が低い結果となった。

【0284】

【比較例5】実施例1において、環状オレフィン系共重

合体[A]成分として製造例(1)に示す共重合体成分のかわりに製造例(4)に示す共重合体成分を用いた以外は実施例1と同様にしてプロピレンを重合した。50.0gの生成物を得た。

【0285】結果を表4に示す。環状オレフィン共重合体成分のTgが請求の範囲からはずれている場合は、剛性、耐熱性の低下が著しいことが示された。

【0286】

【表1】

*

10

表1. 3元共重合反応条件

| | 触媒系 | 濃度 | 重合条件 | | | | | | エチレン 供給量 (l/hr) | 窒素 供給量 (l/hr) | 水系 供給量 (l/hr) |
|--------|---|-----------|------------------------------|---------|--------------|--------|--------------|------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | | | 温度 平均 滞留時間 (°C) (分) | 環状オレフィン | | ジエン | 供給量 (g/l) | | | | |
| | | | | 種類 | 供給量 (g/l) | | | | | | |
| 共重合体 1 | VO (OEt) Cl ₂ / AlEt _{1.5} Cl _{1.5} | 0.5mM/4mM | 10 30 | TCD | 54.1 | 1,9-DD | 5.2 | 36.0 | 33.0 | 3.0 | |
| 共重合体 3 | VO (OEt) Cl ₂ / AlEt _{1.5} Cl _{1.5} | 0.5mM/4mM | 10 30 | TCD | 60.0 | なし | | 36.0 | 33.0 | 3.0 | |
| 共重合体 4 | VO (OEt) Cl ₂ / AlEt _{1.5} Cl _{1.5} | 0.5mM/4mM | 10 30 | NB | 7.8 | 1,9-DD | 1.0 | 20.0 | 0.3 | 9.7 | |

* 【0287】

【表2】

表 2. 3 元共重合反応条件 (加圧/バッチ重合)

| | 触媒系 | 濃度 | 重合条件 | | | |
|--------|---|------------|-----------|-----------|----------------------------|--------------------------------------|
| | | | 温度 (℃) | 時間 (分) | 環状オレフィン 種類 供給量 (g/l) | ジエン 種類 供給量 (g/l) |
| 共重合体 2 | Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO | 0.1mM/20mM | 70 | 20 | NB 317.0 | 1,9-DD 24.5 |
| | | | | | | エチレン 供給量 (kg/cm ²) |
| | | | | | | 4.0 |

(50)

【0288】

【表3】

98

特開平6-228378

表3. 環状オレフィン系共重合体の性質

| | 環状オレフィン 含有量 (モル%) | [η] (dl/g) | ヨウ素価 (gヨウ素/100g試料) | T _g (℃) |
|-------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 共重合体1 | 32.5 | 0.85 | 6.3 | 131 |
| 共重合体2 | 46.1 | 1.33 | 7.3 | 144 |
| 共重合体3 | 37.3 | 0.72 | 0.1 | 141 |
| 共重合体4 | 11.7 | 0.54 | 2.5 | -8 |

【0289】

【表4】

表4. 環状オレフィン系共重合体組成物の物性

| | [A]成分 | 組成物中の [A]の割合 (重量%) | MFR (g/10分) | HDT (264psi) (℃) | FM (kg/cm ²) | EL % |
|------|-------|--------------------------|----------------|------------------------|-----------------------------|---------|
| 実施例1 | 共重合体1 | 33 | 0.1 | 92 | 20000 | 18 |
| 実施例2 | 共重合体1 | 31 | 2.8 | 94 | 20800 | 13 |
| 実施例3 | 共重合体1 | 71 | 0.2 | 120 | 26400 | 7 |
| 比較例1 | 共重合体4 | 30 | 0.8 | 53 | 12000 | 41 |
| 実施例4 | 共重合体2 | 29 | 0.9 | 98 | 21500 | 14 |
| 比較例2 | 共重合体3 | 31 | 1.3 | 88 | 22500 | 2 |
| 比較例3 | なし | 0 (PP) | 0.6 | 65 | 17400 | 5 |
| 比較例4 | 共重合体1 | 100 | 0.9 | 130 | 32800 | 2 |
| 比較例5 | 共重合体1 | 33 | 0.7 | 91 | 19900 | 3 |

(比較例5は共重合体1と比較例3のPPをブレンドしたもの)